M. KARAPETIANTZ

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

M. KARAPETIANTZ
S. DRAKINE

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

PRÉFACE

Il s'effectue actuellement un regroupement des disciplines scientifiques associé à la mise en œuvre de la révolution scientifique et technique. C'est ainsi que les notions sur la constitution de la matière, qui autrefois étaient enseignées dans les cours de physique et de chimie, tendent de plus en plus à constituer une branche de connaissance indépendante avec son propre appareil mathématique et sa méthodologie scientifique. C'est en premier lieu la conséquence du fait que le principal outil de connaissance et de résolution de problèmes dans ce domaine est la *mécanique quantique*. Sous un autre plan, il s'est avéré que même le développement des sciences et des techniques aussi diverses que l'astrophysique et l'agriculture est devenu aujourd'hui impensable sans la théorie de la constitution de la matière.

Les considérations indiquées exigent, dès la première année, une mise à la portée des étudiants chimistes de connaissances plus profondes sur les problèmes de la constitution de la matière. C'est précisément l'objectif que s'est fixé ce livre. On y expose les notions actuelles sur la structure des atomes, des molécules, des cristaux, de même que sur la nature de la liaison chimique; y sont également étudiées certaines méthodes d'investigation de la structure. Dans l'exposé des méthodes de l'analyse structurale on a particulièrement insisté sur l'étude des gaz par la diffraction électronique. Cela a deux raisons. D'abord, cette étude qui s'appuie sur la diffraction des électrons constitue, à notre égard, la meilleure illustration de la notion de nature ondulatoire des particules de la matière, qui est la notion de base de la mécanique quantique. Ensuite, on est ainsi en mesure de présenter de façon parlante aux étudiants de première année la théorie de cette méthode (à la différence des autres méthodes) avec déduction complète de l'équation théorique et description de la définition (par l'exploration au hasard) de la structure des molécules polyatomiques telles que C_6H_6, CCl_4, etc.

Il est admis que l'étude du matériau exposé dans le livre s'effectue avant le cours de chimie générale et minérale ou simultanément

à ce dernier. Les auteurs de cet ouvrage sont convaincus que le contenu concret du cours de chimie minérale ne peut être assimilé de façon adéquate que sur la base de la théorie de la constitution de la matière et des leçons sur l'énergétique des réactions chimiques et la thermodynamique chimique *.

La théorie de la constitution de la matière semble être un des domaines les plus compliqués de la science contemporaine. Elle s'appuie pratiquement sur tous les acquis de la physique et sur un énorme appareil mathématique. Il est évident qu'un nombre important de problèmes ne peuvent être traités quantitativement dans un livre destiné au lecteur ne possédant que des éléments de l'analyse mathématique. Aussi l'objectif de ce manuel se réduit-il à l'exposé de principales lois, notions et hypothèses, le côté quantitatif des sujets traités n'étant abordé que dans les cas où il est à la portée du lecteur. En recourant aux mathématiques, on a tâché d'éviter les déductions trop élaborées, tout en signalant, là où c'était possible, la clef d'une compréhension plus profonde des phénomènes. Il est naturel que nombre de questions n'ont été traitées que de façon très simplifiée.

Comme la lecture du livre peut précéder l'étude du cours de chimie de l'enseignement supérieur, on s'est vu obligé à fournir au lecteur l'information sur certains sujets abordés dans ce cours (nombre d'oxydation des éléments et propriétés acido-basiques des composés, notions générales sur la formation des complexes, etc.). L'information est présentée sous une forme très sommaire. Il a fallu également donner quelques renseignements sur la physique. Ils sont présentés dans les *Annexes* à la fin du livre. Les *Annexes* contiennent de même les déductions de certaines relations ainsi que des renseignements qu'il est possible de laisser tomber au cours d'une première prise de contact avec les sujets abordés.

Les auteurs remercient le professeur V. Griaznov pour ses précieuses remarques formulées au cours de la lecture du manuscrit avant son envoi à la composition.

Les auteurs

---

* L'information sur l'énergétique des réactions chimiques indispensable à l'assimilation du cours de chimie minérale peut être puisée dans l'ouvrage de M. Karapétiantz. *Initiation à la théorie des phénomènes chimiques.* Moscou, Editions Mir, 1978.

PREMIÈRE PARTIE

STRUCTURE DE L'ATOME

INTRODUCTION

1. Atomes. La dernière, connue jusqu'aujourd'hui, limite de la division de la matière est constituée par les *particules élémentaires* — les protons, neutrons, etc. Durant ces dernières décennies, grâce à l'apparition de puissants accélérateurs et à l'étude minutieuse de la structure des rayonnements cosmiques on a découvert environ 200 espèces de particules élémentaires dont l'étude est à l'ordre du jour. Ces particules sont parfois appelées *particules fondamentales.*

On dénomme *atomes* les systèmes électriquement neutres les plus simples et qui sont constitués de particules élémentaires. Les systèmes plus compliqués, les *molécules*, sont composés de plusieurs atomes. Les chimistes ont affaire à des atomes dont sont formées les *substances*, à savoir les atomes des éléments chimiques, les plus petites particules des éléments et les porteurs de leurs propriétés chimiques.

L'atome est composé du *noyau* positif, constitué de *protons* et de *neutrons*, et d'*électrons* * se mouvant autour du noyau. De nombreux atomes existent à l'*état stable* et ont une durée de vie illimitée. On connaît cependant un grand nombre d'*atomes radioactifs* qui au bout d'un certain temps passent à d'autres atomes par transmutations affectant leur noyau.

Le nombre d'électrons d'atomes neutres est égal à la charge positive du noyau (exprimée en unités de charge élémentaire); la charge du noyau est égale en valeur à la somme des charges des électrons mais de signe opposé. En cédant un (ou plusieurs) électron l'atome devient un ion positif et en gagnant un électron, il se transforme en ion négatif.

Le nombre d'électrons dans l'atome et, partant, la charge positive de son noyau déterminent le comportement des atomes dans les réactions chimiques.

---

* Il existe des atomes faits de positron et d'électron (positronium), de proton et de méson (mésoatome), etc. La durée de vie de ces atomes est de moins d'un millionième de seconde.

Un élément chimique est un ensemble d'atomes possédant un noyau de charge identique. La charge du noyau définit la position de l'élément dans la classification périodique de Mendéléïev : *le nombre ou numéro atomique de l'élément dans la classification périodique correspond à la charge nucléaire de l'atome de l'élément* (exprimée en unités de charge élémentaire).

L'idée que tous les corps sont constitués de particules infiniment petites et indivisibles appelées atomes a été discutée avant l'avènement de notre ère par les philosophes grecs. Les conceptions modernes sur les atomes, les identifiant aux plus petites particules des éléments chimiques susceptibles de s'unir en des particules plus grandes, les molécules, pour former les substances, furent formulées pour la première fois par Mikhaïl Lomonossov en 1741 dans son mémoire *Les éléments de la chimie mathématique.* Durant toute son activité scientifique Lomonossov a mis en avant ces conceptions. A l'époque on n'avait pas attaché une importance suffisante à ce mémoire de Lomonossov et cela malgré le fait qu'il fut publié dans le *Bulletin de l'Académie des Sciences* de Saint-Petersbourg dont les publications étaient reçues par toutes les grandes bibliothèques du temps. Au début du XIXe siècle John Dalton, en se basant sur les conceptions moins précises de la constitution atomique et moléculaire de la matière (en particulier, à la différence de Lomonossov, il niait la possibilité de formation de molécules à partir d'atomes identiques), a expliqué les rapports en lesquels les substances entraient en réaction les unes avec les autres (au temps de Lomonossov ces données étaient inconnues). Dalton a introduit la notion de masses relatives des atomes (poids atomiques) et a souligné la nécessité de déterminer ces grandeurs d'une façon précise. Quelques années après la publication des travaux de Dalton ils suscitèrent l'intérêt parmi des chercheurs scientifiques ; c'est à partir de cette époque qu'a débuté dans la chimie et la physique la large expansion des idées atomo-moléculaires.

2. Nombre d'Avogadro. Le *nombre d'atomes dans un atome-gramme de tout élément* est appelé *nombre d'Avogadro* ; cette constante est symbolisée par N_0. Des mesures précises établissent que $N_0 = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ atome-g^{-1}.

Au même nombre correspond le nombre de molécules présentes dans une molécule-gramme (mole) d'une substance individuelle quelconque. Cette grandeur exprimant le rapport de la masse de 1 gramme au 1/12 de la masse de l'atome ^{12}C constitue une des plus importantes *constantes universelles* de la chimie et de la physique ; elle est indépendante de la nature de la substance et de son état d'agrégation.

Le nombre d'Avogadro peut être obtenu par des procédés différents absolument indépendants les uns des autres et dont le chiffre atteint actuellement environ 60. On en décrira deux, dont l'un est le plus parlant et l'autre le plus exact.

1° La désintégration de certains éléments radioactifs s'accompagne d'une émission de particules α constituant des noyaux d'atomes d'hélium. En heurtant sur leur passage une substance quelconque, elles sont freinées, gagnent deux électrons et deviennent des atomes d'hélium. La quantité d'hélium ainsi dégagée est faible mais peut être déterminée par des microméthodes. C'est ainsi qu'il

a été établi qu'à partir de 1 g de radium (possédant des produits de désintégration) il se forme 159 mm^3 d'hélium par an ou $5{,}03 \times \times 10^{-9}$ cm^3 de He par seconde.

La particule α engendrant l'atome d'hélium possède une énergie suffisante pour produire un effet perceptible à l'œil. Ainsi, en frap pant un écran au sulfure de zinc, la particule produit une scintillation qui peut être observée à la loupe; cette méthode a été utilisée pour le comptage des particules α. Il existe d'autres méthodes d'observation et de comptage des particules α. On est en mesure ainsi de compter combien de particules α sont émises par une petite quantité, rigoureusement déterminée, de substance radioactive. Comme chaque particule α se transforme en un atome d'hélium, on peut à partir de ces données calculer le nombre d'atomes produits par 1 g de corps radioactif, tandis que la connaissance du volume de l'hélium formé permet de trouver aisément le nombre d'atomes contenu dans 22,4 l d'hélium mesuré dans les conditions normales. La molécule d'hélium est monoatomique, donc la quantité d'atomes contenue dans le volume d'une mole de ce gaz est égale au nombre de molécules, c'est-à-dire au nombre d'Avogadro. Ces mesures ont été réalisées pour la première fois par Rutherford et ses collaborateurs en 1911. Ils obtinrent pour N_0 la valeur $6{,}1 \cdot 10^{23}$ qui est très proche de celle établie actuellement.

2° Le nombre d'Avogadro peut également être obtenu sur la base de la valeur de la charge de l'électron, qui est une constante fondamentale dont la connaissance est indispensable à la théorie de la constitution de la matière.

La détermination précise de la charge de l'électron a été réalisée dans les années 1909-1914 par Millikan.

La figure 1 donne le schéma de l'installation de Millikan. Son élément essentiel est le condensateur électrique composé de deux armatures en laiton *1* et *2* et placé dans la chambre métallique *3*, le tout étant enfermé dans le thermostat *4*. Au moyen du pulvérisateur *5* on créait dans la chambre un brouillard de petites gouttelettes d'huile. Les gouttelettes pénétraient dans le condensateur par l'ouverture *6* pratiquée dans l'armature supérieure. Le mouvement des gouttelettes entre les armatures pouvait être suivi au moyen de la lunette *7*. En éclairant l'air contenu dans l'appareil par les rayons X, on provoquait (au moyen du tube à rayons X *10*) son ionisation. Les électrons libres (ou les ions positifs) formés ainsi se fixaient sur les gouttelettes d'huile et leur fournissaient la charge électrique e_g. En faisant varier la tension sur les armatures du condensateur, il était possible de choisir la valeur pour laquelle l'intensité du champ électrique pouvait contrebalancer la force de pesanteur de la gouttelette chargée, cette dernière restant immobile dans le champ de vision de l'observateur. On a alors

$$mg = e_g E, \qquad (I.1)$$

où m est la masse de la gouttelette;
g l'accélération de la pesanteur;
E l'intensité du champ électrique.
Pour un condensateur plan

$$E = V/d, \tag{I.2}$$

où V est la tension appliquée aux armatures;
d l'écartement des armatures.
De (I.1) et (I.2) il s'ensuit que

$$e_g = mgd/V, \tag{I.3}$$

de là, connaissant la masse de la gouttelette, on peut trouver la grandeur e_g (la masse de la gouttelette peut être déterminée d'après

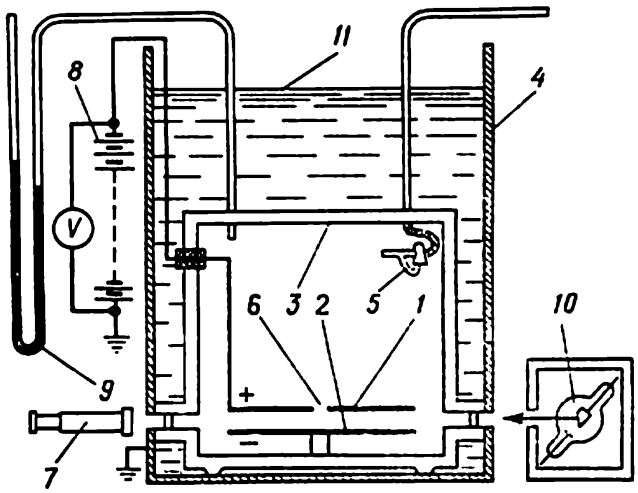


Fig. 1. Représentation schématique de l'installation de Millikan servant à la mesure de la charge de l'électron :

1, 2 — armatures du condensateur; *3* — chambre métallique; *4* — thermostat; *5* — pulvérisateur d'huile; *6* — ouverture dans l'armature; *7* — lunette; *8* — batterie d'accumulateurs; *9* — manomètre; *10* — tube à rayons X; *11* — liquide du thermostat (pétrole)

sa vitesse de chute dans l'air en l'absence du champ électrique).

Millikan a découvert que la charge des gouttelettes constitue toujours un multiple d'une certaine grandeur e. Une charge inférieure à e ne s'observe jamais. Cela peut s'expliquer par le fait que la gouttelette n'est capable de capturer qu'un, deux, etc., électrons (ou ions) et ne peut jamais retenir une partie de l'électron, car ce dernier est indivisible. Il s'ensuit que la plus petite charge de la gouttelette est la charge de l'électron.

Après avoir effectué un grand nombre de mesures de la charge de l'électron, Millikan a obtenu la valeur $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ u.é.s.

Ultérieurement, cette valeur a été déterminée avec une plus grande précision. Actuellement, il est établi que $e = 4{,}803 \cdot 10^{-10}$ u.é.s. $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C.

Telle est la valeur de cette très importante constante physique et chimique. Elle permet, en particulier, de trouver le nombre d'Avogadro.

En effet, suivant la loi de Faraday, pour dégager un équivalent-gramme de substance par électrolyse, il faut faire passer par la substance en fusion ou en solution un courant de 1 faraday, qui équivaut à 96 485 C. Cette quantité d'électricité est, en particulier, nécessaire pour décomposer l'acide chlorhydrique et libérer 1,008 g d'hydrogène et 35,453 g de chlore. Puisqu'au cours de l'électrolyse de la solution de HCl il se produit une décharge d'ions H^+ et Cl^-, dont chacun véhicule une charge égale en valeur à la charge de l'électron, il devient évident qu'en divisant le faraday d'électricité par la valeur de la charge de l'électron, on obtient le nombre d'atomes contenu dans 35,453 g de chlore ou dans 1,008 g d'hydrogène ou, en général, dans un atome-gramme de tout élément, autrement dit on obtient le nombre d'Avogadro

$$N_0 = F/e, \tag{I.4}$$

où F est le *nombre* (ou la *constante*) *de Faraday*.

D'où *

$$N_0 = 96\,485/(1{,}602 \cdot 10^{-19}) = 6{,}023 \cdot 10^{23}.$$

Le nombre d'Avogadro est énorme. Supposons qu'on a rassemblé le nombre de graines de pois, égal au nombre d'Avogadro. Si le volume d'une graine est pris égal à 0,3 cm^3, le nombre total de graines de pois occupera un volume de $0{,}3 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}8 \cdot 10^{23}$ $cm^3 = 1{,}8 \cdot 10^8$ km^3. Un cube de cette capacité aurait une arête de 565 km.

Du fait que le nombre d'Avogadro est énorme il s'ensuit deux conséquences importantes.

1° Même des échantillons de matière tellement petits qu'ils se distinguent à peine dans le microscope optique contiennent un très grand nombre d'atomes. Aussi macroscopiquement la matière nous apparaît-elle continue.

2° Toute substance aussi pure qu'elle soit contient toujours en qualité d'impuretés une certaine quantité d'atomes d'éléments différents. Jusqu'à présent il est impossible d'obtenir en quantité quelque peu sensible une substance de pureté telle qu'elle soit parfaitement exempte d'atomes d'impuretés. On peut obtenir aujourd'hui certaines substances (silicium, germanium, etc.) avec un taux

* La théorie des méthodes de détermination du nombre d'Avogadro, décrite ici, est exposée de manière quelque peu sommaire. Les lecteurs désirant obtenir une information plus fournie sur la question peuvent la puiser dans les ouvrages suivants: *R. Millikan*. Electrons (+ and —), Protons, Photons, Neutrons, Mesotrons and Cosmic Rays. Chicago, 1947, *Guggenheim E., Prue G.* Physico-Chemical Calculation. New York, 1955.

d'impuretés de 10^{-6}% et dans certains cas même de 10^{-7} à 10^{-8}%. Mais même ces substances ultrapures renferment des milliards d'atomes d'impuretés par gramme.

3. Masses et dimensions des atomes. Connaissant le nombre d'Avogadro, on est en mesure de trouver la masse de tout atome en grammes ainsi que d'apprécier les dimensions des atomes. La masse m de l'atome s'obtient par division de la masse atomique-gramme * A par le nombre d'Avogadro

$$m = A/N_0.$$

Aussi pour l'atome d'hydrogène par exemple,

$$m_H = 1{,}008/6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}674 \cdot 10^{-24} \text{ g},$$

pour l'atome d'uranium de masse 238

$$m_U = 238/6{,}023 \cdot 10^{23} = 3{,}95 \cdot 10^{-22} \text{ g}.$$

Si l'on divise le volume occupé par l'atome-gramme d'une substance solide simple par le nombre d'Avogadro, on obtiendra le volume v correspondant à 1 atome. De façon approchée on peut assimiler l'atome à une sphère inscrite dans un cube de volume v. Vu que dans les corps solides les atomes se disposent suffisamment près les uns des autres, cette approximation n'implique pas une trop grande erreur. On peut alors obtenir le diamètre de l'atome en recherchant la racine cubique du volume correspondant à 1 atome. Faisons ce calcul pour l'atome de cuivre.

La densité du cuivre est de 8,93 g/cm³, donc le volume de l'atome-gramme du cuivre est de 63,55/8,93 = 7,12 cm³, d'où

$$v_{Cu} = 7{,}12/6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}182 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

et

$$d_{Cu} \approx \sqrt[3]{v_{Cu}} = \sqrt[3]{1{,}182 \cdot 10^{-23}} = 2{,}28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Par suite le rayon de l'atome de cuivre est égal à environ $1{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm.

Pour le calcul précis des dimensions des atomes, il est nécessaire de connaître leur position dans des cristaux des corps solides. L'information correspondante nous est fournie par la diffraction de rayons X. Les recherches entreprises par cette méthode ont montré que pour la plupart des métaux, y compris le cuivre, l'arrangement des atomes y est analogue à celui de l'assemblage compact des sphères, dont

* Les expressions « poids atomique » et « poids moléculaire » ne sont pas tout à fait exactes, il serait mieux de parler de « masse atomique relative » et de « masse moléculaire relative ». Mais les termes « poids atomique » et « poids moléculaire » sont consacrés dans la littérature chimique et on continuera de les utiliser.

le volume constitue 74 % du volume total occupé par l'ensemble des sphères dans l'espace. A partir de ces données il est aisé de trouver la valeur précise du rayon de l'atome de cuivre dans le cristal. Faisons ce calcul.

Le volume de l'atome $V_{Cu} = 1{,}182 \cdot 10^{-23} \cdot 0{,}74 = 0{,}872 \cdot 10^{-23}$ cm³, d'où

$$r_{Cu} = \sqrt[3]{\frac{3}{4}\frac{V_{Cu}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0{,}872 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3{,}14}} = 1{,}28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Comme on le voit, la valeur exacte du rayon de l'atome de cuivre dans le cristal ne diffère pas trop de celle obtenue par le calcul approché.

Il faut remarquer qu'il n'y a pas de limite nette entre l'atome et le milieu environnant (cette éventualité sera ultérieurement l'objet d'un examen plus détaillé). Aussi les dimensions de l'atome ne peuvent-elles être indiquées que de façon conventionnelle. En parlant des dimensions d'atomes, on n'a en vue que leurs rayons dans des cristaux des substances élémentaires ; dans ce cas le rayon atomique est défini comme la demi-distance séparant deux noyaux d'atomes adjacents.

Les rayons de tous les atomes possèdent une valeur de même ordre, 10^{-8} cm. Il est donc commode dans la théorie de la structure de la matière de se servir d'une unité de mesure égale à 10^{-8} cm ; cette unité porte le nom d'*angström* et est notée par la lettre Å. Donc $r_{Cu} = 1{,}28$ Å.

Ainsi donc, les atomes sont très petits. Un million d'atomes de cuivre mis bout à bout constitueront une chaînette dont la longueur est à peine de 0,26 mm.

4. Parties constituantes de l'atome : noyau et électrons. Comme il a été déjà mentionné, les atomes des éléments chimiques sont constitués d'un noyau et d'électrons gravitant autour de ce dernier. Les propriétés des électrons ont été étudiées après qu'à la seconde moitié du siècle dernier on est arrivé à obtenir des faisceaux de ces particules. D'abord on a mesuré la valeur du rapport de la charge de l'électron à sa masse e/m_e. Cette valeur se détermine d'après la déviation d'un fin faisceau d'électrons dans des champs électrique et magnétique. Ces mesures ont été effectuées en 1897 par l'Anglais J. J. Thomson. Le montage de l'appareil utilisé est donné schématiquement sur la figure 2.

Actuellement, des installations analogues, tels les tubes électroniques sont d'une très large application (dans des postes de télévision, par exemple). Le principe de cette méthode est exposé sommairement dans l'*Annexe I*. Ces expériences ont permis de trouver la valeur de $e/m_e = 5{,}273 \cdot 10^{17}$ u.é.s./g.

La charge de l'électron se détermine par la méthode décrite à la page 9-10. Connaissant les grandeurs e/m_e et e, il devient possible de calculer la masse de l'électron ; il s'est avéré que cette masse vaut $m_e = 0{,}91095 \cdot 10^{-27}$ g.

Pour faire image, comparons cette grandeur à la masse de l'atome d'hydrogène qui a été calculée auparavant :

$$m_e/m_{\mathrm{H}} = (0{,}9108 \cdot 10^{-27})/(1{,}674 \cdot 10^{-24}) = 1/1837.$$

On voit que la masse de l'électron est très petite devant celle de l'atome le plus léger. Il devient donc évident que presque toute la masse de l'atome se concentre dans son noyau. Le noyau est très petit. Si les dimensions de l'atome sont de l'ordre de 10^{-8} cm, les rayons des noyaux atomiques se situent dans les limites de 10^{-13}

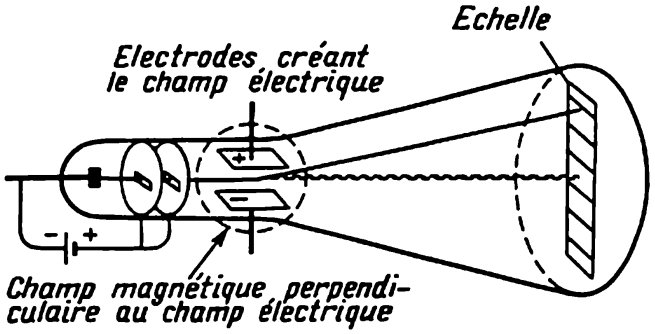


Fig. 2. Schéma de l'appareil servant à la détermination du rapport e/m pour les électrons

à 10^{-12} cm. Etant des particules chargées, le noyau et les électrons engendrent autour de soi des champs électriques qui « remplissent » l'espace à l'« intérieur » de l'atome et s'étendent au-delà de celui-ci. Le champ est une formation aussi matérielle que les noyaux, les électrons et les autres particules.

La présence d'un noyau dans l'atome a été constatée expérimentalement dans les années 1909-1911 par Rutherford et ses collaborateurs. En étudiant le passage des particules α à travers des plaques métalliques extra-fines, ils découvrirent soudain que certaines particules α (à peu près une sur 10 000) ne traversaient pas la feuille métallique et étaient rejetées en arrière. Cela ne pouvait s'expliquer que par la collision de la particule α avec une particule massive de charge positive, le noyau de l'atome.

Le *noyau de l'atome* (ou *nucléon*) est composé de deux sortes de particules élémentaires, les *protons* et les *neutrons*. L'hypothèse d'une telle structure du noyau atomique a été formulée et fondée en 1932 par Ivanenko et Gapon (U.R.S.S.) et Heisenberg (Allemagne). Le proton constituant le noyau de l'isotope léger de l'hydrogène $^1_1\mathrm{H}$ possède une charge positive égale en valeur absolue à la charge

de l'électron. Le neutron est une particule dépourvue de charge. Les masses du proton et du neutron sont presque égales et voisines de l'unité de masse atomique. Elles sont plus grandes que la masse de l'électron 1836,12 et 1838,65 fois respectivement. La charge du noyau se détermine d'après le nombre de protons qu'il contient ; la somme du nombre de protons Z et du nombre de neutrons N fournit le *nombre de masse* ou *nombre massique* A : $A = Z + N$.

Les divers éléments dont les atomes possèdent des noyaux de même charge mais de masse différente sont appelés *isotopes*. Les isotopes d'un élément donné diffèrent l'un de l'autre par le nombre de neutrons contenu dans les noyaux des atomes.

CHAPITRE PREMIER

SPECTRES ATOMIQUES

Le fondement expérimental de la théorie de la structure de l'atome est constitué par les données fournies par les spectres des éléments chimiques. La mesure des longueurs d'onde des raies spectrales s'effectue avec une précision de l'ordre de 0,001 %, qui est actuellement triviale; dans nombre d'études elle est beaucoup supérieure. On est également en mesure d'obtenir avec une grande exactitude l'*intensité* des raies spectrales. Nos connaissances sur la structure des atomes s'appuient donc sur des données expérimentales fort sûres. C'est par l'analyse de ces données qu'on commencera l'étude de la structure de l'atome.

1. Principe de fonctionnement du spectrographe. Différentes espèces de spectres. En traversant le spectrographe, le faisceau de

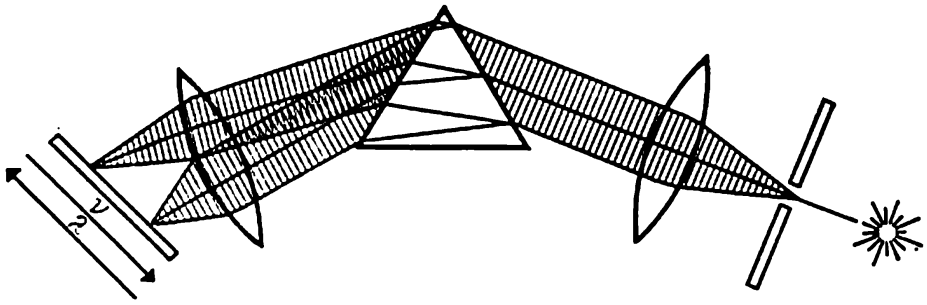


Fig. 3. Schéma de principe d'un spectrographe

lumière sortant de la fente parvient à un dispositif qui décompose le rayonnement en ses composantes en les dirigeant vers des endroits différents de la plaque photographique, correspondant à des longueurs d'onde déterminées. Pour étudier le rayonnement visible ou ultraviolet, on utilise habituellement les *spectrographes optiques* qui décomposent le rayonnement par le passage à travers un prisme en verre (pour la lumière visible) ou en quartz (pour le rayonnement ultraviolet).

Le schéma de principe d'un spectrographe est donné à la figure 3. La décomposition de la lumière par le prisme est fonction de la

relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde de la lumière. Pour la plupart des milieux l'indice de réfraction décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde.

Les spectres obtenus par décomposition du rayonnement émis par les corps sont dits *spectres d'émission*. Ils peuvent être *continus* ou *discontinus* (de *raies* et *de bandes*). Le spectre continu est fourni par le rayonnement des corps solides et liquides incandescents. Le rayonnement émis par les gaz (il peut être provoqué par un échauffement ou une décharge électrique) fournit un spectre de raies composé de raies isolées ou bien un spectre de bandes formé d'un certain nombre de bandes *. L'utilisation de spectrographes de haute résolution montre que ces bandes comprennent un grand nombre de raies étroitement serrées. Il est actuellement établi que le *spectre de raies provient du rayonnement émis par les atomes*, (*spectres atomiques*), *tandis que le spectre de bandes est dû aux molécules* (*spectres moléculaires*). L'atome de chaque élément, de même que la molécule, possède son spectre propre composé d'un choix déterminé de raies ou de bandes correspondant à des valeurs rigoureusement déterminées de longueurs d'onde. Dans ce chapitre on se limitera à l'étude des *spectres atomiques*. La figure 4 nous donne quelques exemples de ces spectres avec indications des échelles de longueurs d'onde et de nombres d'onde ** $\bar{\nu}$.

De nombreux éléments présentent des spectres complexes. C'est ainsi que dans le spectre du fer on compte plus de cinq mille raies. Des appareils très sensibles permettent de constater que de nombreuses raies sont composées de lignes très étroitement serrées et constituent des *multiplets*. Si la source de rayonnement est placée dans un champ magnétique, on observe une *décomposition* des raies isolées et au lieu d'une seule raie on voit se former plusieurs raies très voisines (*effet Zeeman*). Un phénomène identique s'observe quand on place la source émettant le spectre dans un champ électrique (*effet Stark*).

2. Spectre de l'hydrogène. Le spectre le plus simple est celui de l'hydrogène. Dans le domaine visible il ne contient que 4 raies (v. fig. 4) qui sont désignées par H_α, H_β, H_γ, et H_δ. Dans la région contiguë au domaine visible, l'ultraviolet, on observe encore plusieurs raies qui forment avec les quatre raies mentionnées une série (v. fig. 5) dénommée *série de Balmer*, d'après le nom du savant suisse ayant découvert en 1885 que le nombre d'onde $\bar{\nu}$ des raies de cette

* De nombreux gaz (H_2, Cl_2, etc.) une fois chauffés ou soumis à une décharge électrique donnent, à côté du spectre de raies ou de bandes, un rayonnement continu.

** On appelle *nombre d'onde* $\bar{\nu}$ la quantité inverse à la longueur d'onde, $\bar{\nu} = 1/\lambda$, c'est-à-dire le nombre d'ondes dans un centimètre ; cette grandeur caractérise la fréquence d'oscillations $\nu = c\bar{\nu}$ (v. *Annexe II*).

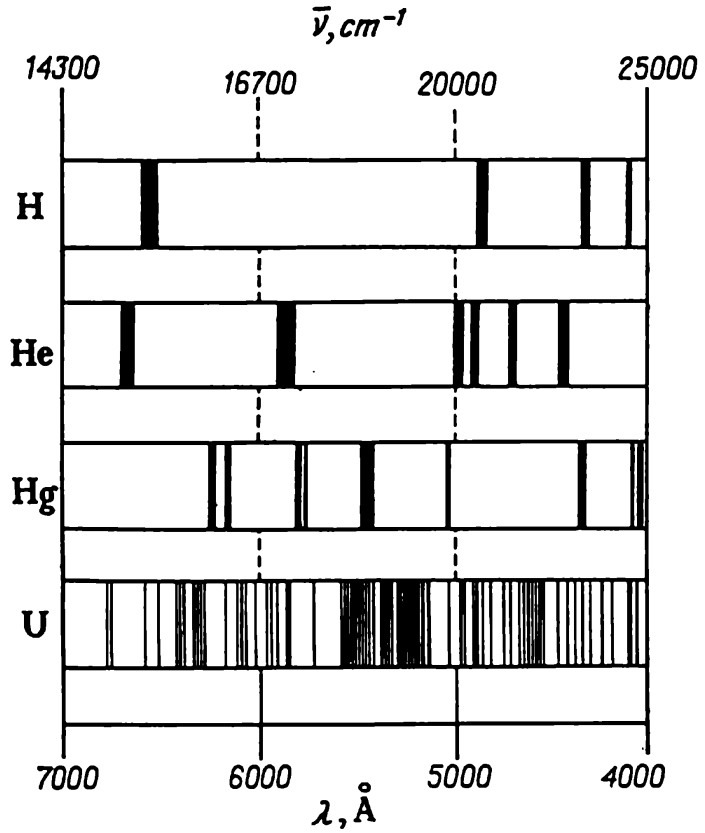


Fig. 4. Représentation schématique de spectres de quelques éléments chimiques. La largeur des raies est différente pour souligner leur relative intensité. En réalité, toutes les raies ont même largeur qui correspond à celle de la fente du spectrographe. Pour ne pas surcharger la figure, on n'a représenté que les raies les plus intenses

série s'exprime de façon très précise par la formule qui peut être écrite sous la forme:

$$\bar{\nu} = (R/2^2) - (R/n^2),$$

où $R = 109\,678$ cm^{-1} et $n = 3, 4, 5 \ldots$ La constante R figurant dans cette formule s'appelle *constante de Rydberg*.

L'étude du spectre de l'hydrogène dans l'ultraviolet extrême et l'infrarouge a permis de découvrir encore plusieurs séries de raies qui reçurent le nom des savants les ayant étudiées: *séries de Lyman* (domaine ultraviolet), *de Paschen*, *de Brackett* et *de Pfund* (domaine infrarouge). Il s'est avéré que les nombres d'onde des raies de ces séries s'expriment par des formules analogues à celle de Balmer et contenant à la place de 2^2 respectivement 1^2, 3^2, 4^2 et 5^2.

Donc, le spectre de l'hydrogène peut s'exprimer par la formule générale suivante:

$$\bar{\nu} = (R/n_1^2) - (R/n_2^2), \tag{I.5}$$

où n_1 et n_2 sont des nombres entiers; de plus $n_2 > n_1$. Comme il ressort de (I.5), le nombre de raies dans le spectre de l'hydrogène

est infiniment grand (aux extrémités des séries, correspondant à de n_2 grands, les raies se disposent très près l'une de l'autre et il devient difficile de les distinguer). Ainsi donc, le grand nombre de raies observées dans le spectre de l'hydrogène s'interprètent au moyen d'une relation fort simple.

3. Spectres d'autres éléments. Les séries de raies ont également été détectées dans les spectres d'autres éléments. Ces spectres sont plus complexes, car, à la différence du spectre de l'hydrogène, leurs

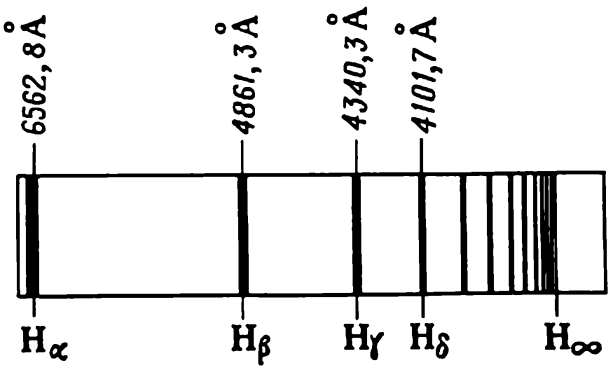


Fig. 5. Spectre atomique de l'hydrogène dans le domaine visible et le proche ultraviolet (série de Balmer)

séries ne se disposent pas en entier dans les différentes régions du spectre mais se superposent; toutefois les spectroscopistes, d'après certains critères (aspect extérieur des raies — raies nettes ou floues, mode diffus d'excitation — par amorçage d'arc ou d'étincelle, état multiplet, nature de la décomposition dans les champs électrique et magnétique, etc.), sont arrivés à les distinguer.

En 1889, Rydberg a trouvé que les nombres d'onde des raies de séries spectrales peuvent toujours s'exprimer sous forme d'une différence de deux fonctions des nombres entiers n_1 et n_2:

$$\bar{\nu} = T(n_1) - T(n_2) \tag{I.6}$$

avec $n_2 > n_1$. Les valeurs numériques de ces fonctions sont dites *termes spectraux*.

Dans les cas de l'atome d'hydrogène, de l'ion hélium He^+ à une charge, de l'ion Li^{2+} à deux charges ainsi que d'autres particules munies d'un seul électron, les termes spectraux sont obtenus au moyen de la formule

$$T = RZ^2/n^2. \tag{I.7}$$

Pour l'atome d'hydrogène $Z = 1$, pour l'ion He^+ à une charge $Z = 2$, pour l'ion Li^{2+} à deux charges $Z = 3$, etc. Pour les atomes d'autres éléments les termes peuvent être obtenus à l'aide de la formule

$$T = RZ^2/(n + \alpha)^2, \tag{I.8}$$

où α est une fraction inférieure à l'unité qui demeure constante pour les raies de la série considérée *. Dans les différentes séries les corrections α sont désignées par les lettres s, p, d, f. Ces désignations constituent les premières lettres des dénominations anglaises des séries: « sharp », « principal », « diffuse », « fundamental ». Comme dans la formule (I.7), pour les séries correspondant aux atomes neutres $Z = 1$ et aux ions à charge unique $Z = 2$, etc.

On a ainsi constaté que le nombre pratiquement infini de raies spectrales peut être décrit au moyen de relations relativement simples présentant un trait particulier : *la présence de paramètres entiers.*

4. Notion sur les quanta de lumière. En 1900, Max Planck pour expliquer les particularités de distribution de l'énergie dans les spectres des corps chauffés a développé une théorie fondée sur l'hypothèse que l'énergie n'est pas émise par les atomes de façon continue, mais par d'infimes portions isolées et indivisibles, les *quanta*, dont la valeur est fonction de la fréquence de la lumière rayonnée, bref

$$E = h\nu, \tag{I.9}$$

dans cette relation, dite *équation de Planck*, E est l'énergie du quantum;

ν la fréquence des oscillations;

h la *constante de Planck*: $h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg · s.

Donc, l'énergie du corps ne peut varier que par des valeurs multiples de $h\nu$, identiquement à la variation de la charge électrique qui ne peut se modifier que d'une valeur multiple de la charge de l'électron.

Les implications de la théorie de Planck se sont avérées en complète conformité avec l'expérience. Ultérieurement, on a obtenu un grand nombre d'autres confirmations expérimentales de la validité de la conception sur les quanta de lumière. L'équation de Planck est l'expression d'une des lois essentielles da la nature. La constante de Planck, comme la vitesse de la lumière et la charge de l'électron, constitue une des *constantes fondamentales* dont l'expression ne peut être donnée à l'aide d'autres paramètres plus élémentaires.

Puisque chaque raie spectrale se caractérise par une longueur d'onde rigoureusement déterminée et, partant, par une fréquence rigoureusement définie, les atomes ne peuvent émettre que des quanta d'énergie bien déterminée dont la valeur pour chaque raie spectrale peut être calculée en partant de l'équation de Planck. Par exemple, pour la raie H_α (v. fig. 5) $\lambda = 6562{,}8$ Å $= 0{,}656 \times \times 10^{-4}$ cm, $\nu = c/\lambda = (2{,}9979 \cdot 10^{10})/(0{,}656 \cdot 10^{-4}) = 4{,}57 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$,

* L'équation (I.8) décrit le mieux les spectres de métaux alcalins; pour d'autres éléments chimiques elle s'écarte quelque peu de l'expérience. Cette différence peut être éliminée par introduction, outre α, d'une petite correction au nombre entier n.

où c est la vitesse de la lumière; conformément à (I.9) $E = 6{,}625 \times \times 10^{-27} \cdot 4{,}57 \cdot 10^{14} = 3{,}03 \cdot 10^{-12}$ erg.

Comme il ressort de cet exemple, l'énergie du quantum de lumière est une quantité infime.

En émettant un quantum de lumière, l'atome passe d'un état énergétique à un autre. Ce fait explique la signification physique des termes spectraux, ces *derniers caractérisant les énergies des électrons au sein des atomes* *.

En effet, en vertu de l'équation de Planck on peut écrire

$$h\nu = E_2 - E_1$$

ou

$$\bar{\nu} = (E_2/hc) - (E_1/hc). \qquad (I.10)$$

En comparant les équations (I.6) et (I.10), on voit qu'elles sont semblables. L'énergie de l'électron dans l'atome est donc liée à la valeur du terme par la relation

$$E = -hcT. \qquad (I.11)$$

L'énergie est affectée du signe moins, vu que l'état d'énergie du point zéro est celui pour lequel l'électron est infiniment éloigné de l'atome. Donc, l'énergie de l'électron dans l'atome est toujours inférieure à zéro.

En accord avec (I.7) pour l'atome de l'hydrogène la relation (I.11) prend la forme:

$$E = -hcR/n^2. \qquad (I.12)$$

L'expérience montre donc que les *électrons dans les atomes ne peuvent acquérir que des valeurs d'énergie bien déterminées.* Aussi dit-on qu'il n'existe dans les atomes que des *niveaux d'énergie* (ou *niveaux énergétiques*) bien déterminés des électrons.

L'étude des spectres moléculaires a également permis de conclure que dans les molécules il existe un choix de niveaux d'énergie permis des électrons.

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés sur la figure 6. L'énergie y est exprimée en électrons-volts; cette unité est commode pour l'étude de l'atome. *L'électron-volt* (eV) *est l'énergie acquise par l'électron accéléré dans un champ électrique sous l'effet d'une différence de potentiel de 1 volt*:

$$1 \text{ eV} = 1{,}6022 \cdot 10^{-12} \text{ erg}.$$

Outre les données spectrales, il existe un grand nombre d'autres facteurs témoignant de la possession par les électrons dans l'atome

* Puisque devant l'électron le noyau est beaucoup plus lourd, on peut le tenir pour immobile et considérer toutes les variations énergétiques dans l'atome ne faisant pas intervenir la structure du noyau comme des variations de l'énergie des électrons aussi bien cinétique que potentielle.

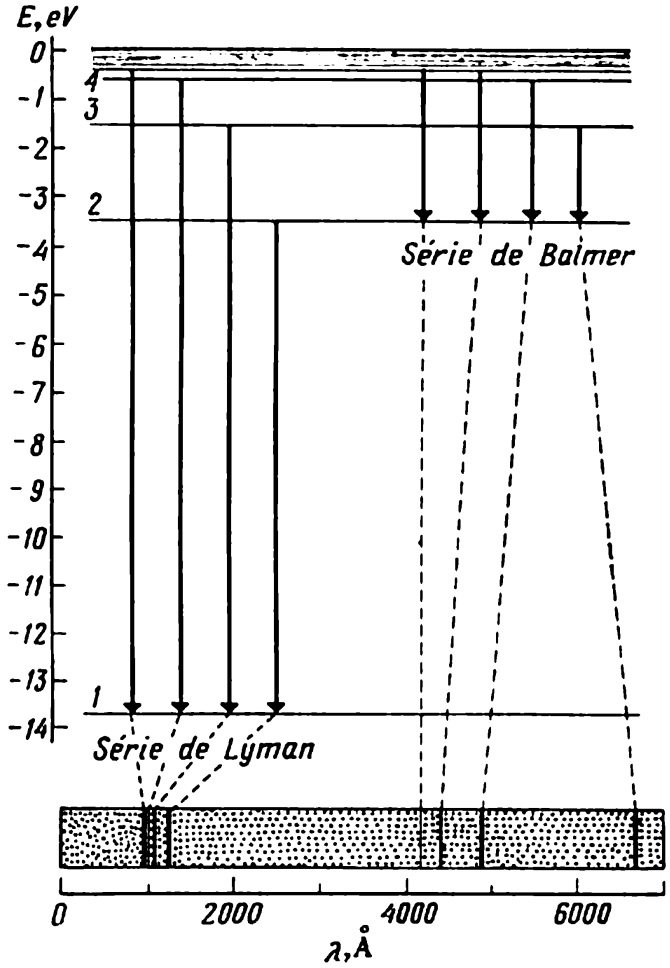


Fig. 6. Niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène

d'énergies bien déterminées. En particulier, une démonstration très probante nous est fournie par les résultats de l'expérience du *choc électronique*, montée en 1912 par Franck et Hertz.

Dans l'expérience de Franck et Hertz les atomes de gaz (vapeur de mercure, crypton, etc.) étaient bombardés par des électrons. On pouvait aussi y enregistrer les pertes d'énergie des électrons entrant en collision avec les atomes du gaz. L'étude a montré que lorsque l'énergie des électrons était inférieure à une certaine valeur, ces derniers étaient élastiquement réfléchis par les atomes du gaz en ne leur cédant, pratiquement, aucune énergie. Ce fait est, par exemple, observé dans le bombardement de la vapeur de mercure par des électrons d'énergie inférieure à 4,9 eV. Mais si l'énergie des électrons bombardant les atomes de mercure est supérieure à 4,9 eV, ils cèdent de l'énergie à ces derniers. On peut donc en conclure que 4,9 eV est l'énergie nécessaire au transfert de l'atome de mercure du niveau d'énergie le plus bas au niveau énergétique suivant.

En bombardant les atomes de mercure par des électrons d'énergie 4,9 eV et plus, on observe un rayonnement de longueur d'onde égale à 2537 Å, ce qui correspond à l'énergie des quanta égale à 4,87 eV; cette valeur coïncide pratiquement avec l'énergie des électrons 4,9 eV nécessaire à l'amorcement du rayonnement. Le phénomène constaté peut s'interpréter de la façon suivante: les électrons de l'atome transportés sur un niveau énergétique plus élevé reviennent sur leur niveau inférieur en émettant le quantum correspondant.

Au moyen des chocs électroniques d'énergie plus grande il est possible de transporter les électrons des atomes sur le troisième, quatrième, etc., niveau, phénomène signalé par l'absorption de l'énergie des électrons bombardants. En communiquant aux atomes une certaine énergie, on leur arrache des électrons, le gaz devenant ionisé. C'est cette méthode qui a permis d'établir que l'ionisation de l'atome de mercure exige une énergie de 10,4 eV.

Donc, ces expériences montrent de façon parlante qu'on a dans les atomes d'éléments une série bien déterminée de niveaux énergétiques.

5. Historique du développement des conceptions sur la structure de l'atome. Rutherford qui a établi la présence d'un noyau dans les atomes a proposé un *modèle planétaire de l'atome*, les électrons gravitant autour du noyau, telles des planètes se mouvant autour du Soleil. Or, il est connu de l'électrodynamique qu'une charge en rotation autour d'un certain centre devient le siège d'oscillations électromagnétiques. Aussi l'électron en émettant un rayonnement devrait-il constamment perdre de l'énergie et, en fin de compte, tomber sur le noyau. En 1913, Niels Bohr émit l'hypothèse que l'atome est muni d'*orbites stationnaires* suivant lesquelles l'électron peut se mouvoir sans émission d'énergie. Pour ces orbites, selon Bohr, doit être satisfaite la relation

$$m_e vr = n\,(h/2\pi), \qquad \text{(I.13)}$$

où $m_e vr$ est le *moment d'impulsion de l'électron* *;
m_e et v la masse et la vitesse de l'électron respectivement;
r le rayon de l'orbite;
$n = 1, 2, 3, \ldots,$
h la constante de Planck.

* On appelle *moment d'impulsion* de la particule en rotation sur le cercle de rayon r, la grandeur mvr, où m et v sont la masse et la vitesse de la particule. Dans le cas général le moment d'impulsion d'un point matériel par rapport à un centre O quelconque est représenté par le produit vectoriel $m\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}$, où $\mathbf{r}$ est le rayon vecteur reliant le point au centre O. Le vecteur moment d'impulsion est perpendiculaire au plan passant par les vecteurs $\mathbf{v}$ et $\mathbf{r}$. La notion de moment d'impulsion trouve une large application dans la théorie atomique et moléculaire. Cette quantité est également appelée en littérature « moment de quantité de mouvement », « moment cinétique », « moment angulaire ».

On a pris l'habitude de noter la grandeur $h/2\pi$ par $\hbar$ (h barré), alors (I.13) prend la forme:

$$m_e vr = n\hbar. \tag{I.14}$$

En partant de cette hypothèse, Bohr a réussi d'élaborer la théorie de la structure de l'atome d'hydrogène. En effet, en égalant la force centrifuge à la force d'attraction de l'électron vers le noyau, on peut écrire

$$m_e v^2/r = e^2/r^2. \tag{I.15}$$

En résolvant le système d'équations (I.14) et (I.15), on peut trouver les expressions de la vitesse de l'électron sur l'orbite stationnaire

$$v = e^2/n\hbar \tag{I.16}$$

et de son rayon

$$r = n^2\hbar^2/m_e e^2. \tag{I.17}$$

En portant dans l'équation (I.17) les valeurs des grandeurs y figurant, on obtient

$$r = 0{,}529n^2 \text{ Å}. \tag{I.18}$$

Donc le rayon de la première orbite de Bohr vaut 0,529 Å, ce qui est de l'ordre de grandeur des dimensions connues pour les atomes.

L'énergie de l'électron E est la somme des énergies cinétique T et potentielle U:

$$E = T + U.$$

L'énergie potentielle de deux corps de charge opposée q_1 et q_2 situés à la distance r l'un de l'autre se définit par le travail qu'il est nécessaire de développer pour déplacer ces corps de la position à énergie potentielle du point zéro (correspondant à $r = \infty$) à la distance r; ce travail, en conformité avec la loi de Coulomb, s'exprime par l'intégrale

$$\int_{\infty}^{r} (q_1 q_2/r^2)\, dr = -(q_1 q_2/r). \tag{I.19}$$

Pour des corps de même charge on obtient une formule analogue avec le signe plus. Ces relations nous seront maintes fois utiles dans la suite. Dans l'atome d'hydrogène les charges du noyau et de l'électron sont égales à e. Il faut donc écrire

$$E = m_e v^2/2 + [-(e^2/r)]. \tag{I.20}$$

En substituant dans cette équation les grandeurs v de (I.16) et r de (I.17) il vient:

$$E = -(1/2)(m_e e^4/n^2\hbar^2) = -(\text{const}/n^2), \tag{I.21}$$

c'est-à-dire qu'on obtient une relation de la même forme que l'expression (I.12) pour les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. En égalant ces relations l'une à l'autre, on peut retrouver le rapport théorique pour la constante de Rydberg:

$$R = 2\pi^2 m_e e^4/ch^3. \qquad (I.22)$$

La valeur de R calculée d'après cette équation coïncide avec celle obtenue expérimentalement. Bohr a ainsi calculé théoriquement le spectre de l'hydrogène.

Par la suite (1916-1925), le physicien allemand Arnold Sommerfeld a construit la théorie de la structure d'un atome à plusieurs électrons, qui a constitué un développement subséquent de la théorie de Bohr. On a admis que les orbites stationnaires peuvent être non seulement circulaires mais également elliptiques ainsi que occuper des positions diverses dans l'espace, les dimensions des orbites et leur position spatiale étant définies suivant les *règles de quantification* qui constituent une généralisation de l'équation (I.13). Cette théorie a permis d'expliquer de nombreuses régularités propres aux spectres. Cependant, la théorie de Bohr-Sommerfeld n'est plus à la hauteur de l'état actuel de la science. Tout en expliquant un grand nombre de particularités des spectres, elle présente des défauts insurmontables qui obligent à rechercher des modèles plus parfaits. Les principaux défauts de la théorie de Bohr-Sommerfeld sont:

1° les fondements de la théorie sont les règles de quantification qui ne découlent pas des lois de la mécanique et de l'électrodynamique;

2° cette théorie, lors du calcul d'une série de caractéristiques spéctrales, en particulier de l'intensité des raies spectrales et de leur multiplicité, aboutit à des résultats ne concordant pas avec l'expérience;

3° quand on calcule l'énergie des électrons des atomes à plusieurs électrons, la théorie de Bohr-Sommerfeld fournit également des résultats se trouvant en désaccord avec l'expérience (même pour le cas le plus simple, celui de l'atome He);

4° cette théorie s'est avérée incapable d'expliquer quantitativement la liaison chimique. C'est ainsi que le calcul de l'énergie de rupture de la liaison dans le plus simple des systèmes, la molécule ionisée He_2^+, a abouti à la valeur négative de l'énergie, c'est-à-dire qu'il a montré qu'un tel ion ne pouvait exister. Or, en réalité, ce dernier existe et l'énergie de rupture de la liaison de cet ion vaut + 61 kcal/mole.

CHAPITRE 2

PROPRIÉTÉS ONDULATOIRES DES PARTICULES MATÉRIELLES

Aujourd'hui, la théorie de la structure des atomes et des molécules se fonde sur les lois décrivant le mouvement des électrons ainsi que d'autres particules douées d'une masse infime, c'est-à-dire des *micro-objets*. Ces lois ont reçu une expression définitive en 1925-1926. Elles diffèrent nettement des lois définissant le mouvement des grands corps, les *macro-objets*, auxquels appartiennent tous les objets qu'on peut distinguer au moyen d'un microscope optique ou à l'œil nu.

La théorie actuelle se fonde essentiellement sur la dualité de la nature des micro-objets, ils peuvent se comporter comme des corpuscules et comme des ondes, les *micro-objets possèdent en même temps des propriétés corpusculaires et ondulatoires.*

1. Double nature de la lumière. Cette dualité a été pour la première fois établie pour la lumière. Dans la première moitié du siècle passé l'étude de l'*interférence* et de la *diffraction* de la lumière a permis de constater expérimentalement que la lumière constitue des oscillations électromagnétiques transversales. L'apparition dans des conditions déterminées de phénomènes d'interférence et de diffraction constitue une propriété intégrante de tout processus ondulatoire (v. *Annexe II*).

Or, au XXe siècle, furent découverts un grand nombre de phénomènes témoignant que la lumière constitue un flux de particules matérielles qui reçurent le nom de *quanta de lumière* ou de *photons*. La notion de quanta a été introduite en 1900 par Max Planck. Les propriétés corpusculaires de la lumière se manifestent d'une façon particulièrement nette dans deux phénomènes, l'effet photo-électrique et l'effet Compton.

L'*effet photo-électrique*, découvert en 1887 par Hertz et étudié en détail par Stolétov, réside dans le fait que les métaux (ou les semiconducteurs), soumis à l'action de la lumière, émettent des électrons. Il est impossible d'expliquer l'effet photo-électrique sur la base de la théorie ondulatoire de la lumière. Le calcul montre, que du fait des dimensions infimes de l'électron, la quantité d'éner-

gie communiquée par les ondes électromagnétiques incidentes est si faible qu'il faudrait poursuivre un éclairement des électrons par la lumière solaire au moins durant plusieurs heures pour qu'ils puissent accumuler une énergie suffisante pour se libérer du métal (et cela en l'absence de transfert de l'énergie accumulée par les électrons aux atomes). Or, l'expulsion des électrons s'observe aussitôt le métal éclairé. En outre, suivant la théorie ondulatoire, l'énergie $E_{\text{él}}$ des électrons émis par le métal doit être proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente. Or, il a été établi que $E_{\text{él}}$ ne dépend pas de l'intensité de la lumière, mais est fonction de sa fréquence et augmente avec l'accroissement de ν; l'accroissement de l'intensité n'a pour effet que l'augmentation du nombre d'électrons expulsés du métal.

En 1905, Einstein a montré que l'effet photo-électrique peut s'expliquer aisément si l'on assimile la lumière à un flux de particules, les photons. En percutant les électrons, les photons leur apportent de l'énergie égale, en confirmité avec l'équation de Planck, à $h\nu$. On a également expliqué le fait qu'un rayonnement de grande longueur d'onde n'engendre pas d'effet photo-électrique, l'énergie des photons dans ce cas étant insuffisante pour arracher l'électron du métal.

L'énergie maximale sera acquise par les électrons expulsés qui n'ont pas transféré l'énergie reçue des photons aux atomes du métal. Vraisemblablement, l'énergie de ces électrons est égale à la différence entre l'énergie du photon $h\nu$ et celle du travail qu'il faut développer contre les forces retenant l'électron dans le métal, le *travail de sortie* (ou d'*extraction*) *de l'électron* A. Donc,

$$(E_{\text{él}})_{\max} = h\nu - A. \tag{I.23}$$

Cette équation, qui a reçu le nom de *loi d'Einstein de l'effet photo-électrique*, répond de façon exhaustive aux faits de l'expérience. Sa vérification minutieuse a été réalisée en 1916 par Millikan. L'énergie maximale des électrons émis fut mesurée par application d'un champ électrique extérieur qui interrompait le courant photo-électrique, la tension appliquée ne permettant pas aux électrons d'atteindre l'électrode. Dans ce cas

$$Ve = m_e v^2/2 = (E_{\text{él}})_{\max}, \tag{I.24}$$

où m_e, e et v sont respectivement la masse, la charge et la vitesse de l'électron;

V la tension du champ électrique.

En s'appuyant sur la loi d'Einstein, on peut trouver la constante de Planck. Il faut alors déterminer la relation entre $(E_{\text{él}})_{\max}$ et la fréquence de la lumière incidente. La dépendance expérimentale trouvée pour le césium est donnée à la figure 7. Comme il découle des équations (I.23) et (I.24), la pente de la droite en coordonnées

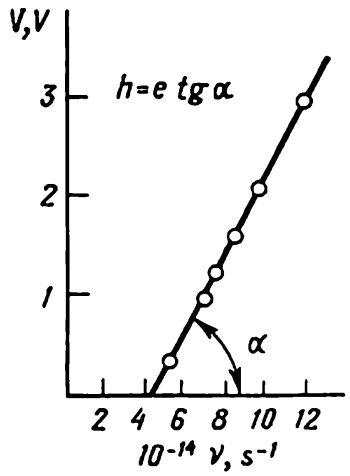


Fig. 7. Variation de la tension, pour laquelle s'interrompt le courant photoélectrique, avec la fréquence de la lumière incidente (pour le césium)

V-ν est égale à h/e. C'est l'une des plus précises méthodes de détermination de la constante de Planck.

Avant de passer à l'étude de l'effet Compton, il est nécessaire de parler de la loi d'interdépendance entre la masse et l'énergie.

2. Loi de l'interdépendance entre la masse et l'énergie. En 1903, Einstein à l'aide de la *théorie de la relativité* démontra que la masse d'un corps en mouvement est supérieure à sa masse au repos. La relation explicitant ce fait est:

$$m = m_0/\sqrt{1 - (v^2/c^2)}, \qquad (I.25)$$

où m est la masse du corps mobile;
m_0 sa masse au repos;
v la vitesse du mouvement;
c la vitesse de la lumière dans le vide.

Donc, l'accroissement de la vitesse du corps et, partant, celui de son énergie aboutissent à l'augmentation de sa masse.

Einstein a également montré que la masse du corps est liée à son énergie par la relation

$$E = mc^2. \qquad (I.26)$$

C est l'équation qui traduit l'*interdépendance entre la masse et l'énergie* que l'on considérait, avant l'application de la théorie de la relativité, comme des grandeurs indépendantes l'une de l'autre. L'équation (I.26) établit la liaison entre les variations de la masse Δm et de l'énergie ΔE dans tout processus; elle peut également être transcrite sous la forme $\Delta E = \Delta mc^2$.

Il ne faut pas considérer que la relation (I.26) autorise de conclure qu'on peut transformer la masse en énergie et, à plus forte raison, la matière en énergie. La masse et l'énergie ne sont que des propriétés de la matière; la première est la mesure de son inertie et la seconde, de son mouvement, aussi ne peut-on les réduire l'une à l'autre ou les transformer l'une en l'autre. La transformation de la matière en mouvement signifierait la possibilité de mouvement sans de la matière, ce qui est absurde. L'équation (I.26) ne signifie que l'une des caractéristiques des corps matériels, leur masse, est fonction du mouvement.

Les équations de Planck et d'Einstein permettent d'obtenir la relation entre la longueur d'onde de la lumière et la masse du photon.

Le photon n'a pas de masse de repos; c'est la conséquence du fait qu'il se meut à la vitesse de la lumière [en cas d'existence d'une masse statique, la masse et l'énergie du photon seraient, en vertu de la relation (I.25), infiniment grandes]. Aussi toute la masse du photon est-elle dynamique, c'est-à-dire liée au mouvement *, et peut-elle être calculée à partir de l'énergie du photon d'après l'équation (I.26).

D'un autre côté, selon l'équation de Planck

$$E = h\nu = hc/\lambda. \tag{I.27}$$

De (I.26) et (I.27), on tire $mc^2 = hc/\lambda$, d'où

$$\lambda = h/mc. \tag{I.28}$$

L'équation fournie exprime la relation entre l'impulsion ** du photon mc et la longueur d'onde de la lumière; elle peut être écrite sous la forme

$$\lambda = h/p, \tag{I.29}$$

où p est l'impulsion du photon.

3. Effet Compton. En interagissant avec les électrons, les photons leur apportent de l'énergie. Il en résulte un allongement de la longueur d'onde et une modification de la direction de propagation du rayonnement, on observe sa diffusion. Cet effet a été découvert en 1923 par l'Américain Compton. Ce dernier trouva que l'irradiation de différentes substances par des rayons X fait augmenter la longueur d'onde du rayonnement dévié en comparaison du rayonnement initial. En outre, la variation de la longueur d'onde $\Delta\lambda$ est indépendante de la substance ainsi que de la longueur d'onde du rayonnement initial. Cette variation se détermine univoquement par la valeur de l'angle φ entre les directions des rayonnements dévié et initial.

Il s'avéra que l'équation permettant de décrire d'une façon précise l'effet Compton peut être déduite en assimilant l'interaction du photon avec l'électron à une collision élastique de deux particules, obéissant à la loi de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Essayons de suivre l'allure de cette déduction qu'on exposera ici avec quelque simplification.

Soit un photon d'énergie $h\nu$ (fig. 8, *a*) qui heurte un électron dont l'énergie et l'impulsion sont posées égales à zéro. Après collision l'énergie du photon devient égale à $h\nu'$, le photon dévié se mouvant sous un angle φ à la direction du photon initial. L'électron ayant

* Cette prescription peut étonner le débutant, mais elle ne signifie qu'un photon immobile est un non-sens, car la lumière est toujours en mouvement.

** L'*impulsion* de la particule est le produit de sa masse par la vitesse. A la différence de l'énergie l'impulsion est un vecteur. Sa direction coïncide avec celle de la vitesse.

reçu une certaine quantité d'énergie du photon, c'est-à-dire l'*électron de recul*, prend la direction qui fait un angle θ avec la direction du photon initial.

Selon le principe de conservation de l'énergie l'énergie cinétique de l'électron de recul T s'exprime par la relation

$$T = h\nu - h\nu' = -h(\nu' - \nu) = -h\Delta\nu. \qquad (I.30)$$

L'énergie cinétique de la particule, égale à $(1/2)\,mv^2$ où m et v sont

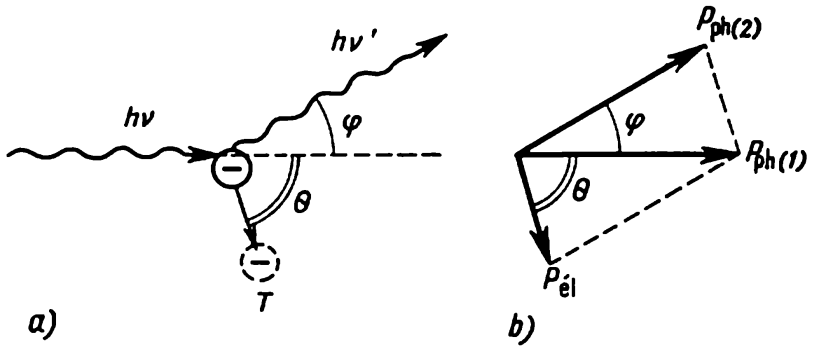


Fig. 8. Mécanisme de l'effet Compton :
a — schéma montrant le cheminement du photon et de l'électron ; *b* — addition vectorielle des impulsions de l'électron de recul et du photon diffusé

respectivement la masse et la vitesse de la particule, est liée à son impulsion $p = mv$ par l'équation

$$T = p^2/2m. \qquad (I.31)$$

Des expressions (I.30) et (I.31) on tire la relation pour l'impulsion de l'électron de recul :

$$p_e^2 = -2m_e h\Delta\nu. \qquad (I.32)$$

D'après la loi de conservation de l'impulsion la somme vectorielle des impulsions du photon dévié et de l'électron de recul est égale à l'impulsion du photon primitif (fig. 8, *b*). En appliquant le théorème des cosinus, on obtient

$$p_e^2 = p_{ph(1)}^2 + p_{ph(2)}^2 - 2p_{ph(1)}p_{ph(2)}\cos\varphi, \qquad (I.33)$$

où $p_{ph(1)}$ et $p_{ph(2)}$ sont les valeurs des impulsions des photons primitif et dévié. Les valeurs de $p_{ph(1)}$ et de $p_{ph(2)}$ diffèrent de peu et, approximativement, on peut considérer que

$$p_{ph(1)}^2 \approx p_{ph(2)}^2.$$

Dans ce cas l'équation (I.31) prend la forme : $p_e^2 = 2p_{ph(1)}^2(1 - \cos\varphi)$. Puisque $1 - \cos\varphi = 2\sin^2(\varphi/2)$, il vient

$$p_e^2 = 4p_{ph(1)}^2\sin^2(\varphi/2). \qquad (I.34)$$

L'impulsion du photon selon l'équation (I.29) se détermine par la relation

$$p = h/\lambda. \tag{I.35}$$

En portant l'expression de $p_{ph(1)}$, tirée de l'équation (I.35), dans (I.34), il vient

$$p_e^2 = 4\,(h^2/\lambda^2)\sin^2(\varphi/2). \tag{I.36}$$

En égalant les seconds membres des équations (I.32) et (I.36), on trouve

$$-\,m_e\Delta\nu = 2\,(h/\lambda^2)\sin^2(\,(\varphi/2). \tag{I.37}$$

Si on prend la dérivée de la relation $\nu = c/\lambda$, on obtient alors

$$d\nu = -\,(c/\lambda^2)\,d\lambda.$$

Comme $\Delta\nu$ est petit devant ν, on peut considérer approximativement que

$$\Delta\nu \approx -\,(c/\lambda^2)\,\Delta\lambda. \tag{I.38}$$

En portant cette expression dans (I.37), on obtient l'équation décrivant l'effet Compton :

$$\Delta\lambda = 2\,(h/m_e c)\sin^2(\varphi/2). \tag{I.39}$$

La grandeur $h/m_e c$ figurant dans l'équation (I.39) a la dimension de la longueur, elle est égale à 0,0242 Å et est appelée *longueur d'onde de Compton de l'électron*. C'est la longueur d'onde du rayonnement pour lequel la masse du photon est égale à celle de l'électron. Les études ont montré que l'équation (I.39) se conforme complètement aux données expérimentales.

4. Ondes de de Broglie. Tandis que l'effet photo-électrique et l'effet Compton témoignent de façon absolument nette de la nature corpusculaire des rayonnements visible et de Röntgen, l'interférence et la diffraction attestent de manière aussi nette leur nature ondulatoire. Il s'ensuit que le mouvement des photons obéit à des lois particulières combinant aussi bien les caractéristiques corpusculaires qu'ondulatoires. L'unité de ces caractéristiques, qui semblent incompatibles, est exprimée par la relation (I.28) associant la masse du photon à la longueur d'onde du rayonnement.

En 1924, Louis de Broglie émit l'hypothèse que la dualité onde-corpuscule est propre non seulement aux photons mais à toutes particules matérielles. Le mouvement de toute particule matérielle peut être assimilé à un processus ondulatoire, justifiant la relation

$$\lambda = h/mv, \tag{I.40}$$

qui est analogue à (I.28), où m et v sont la masse et la vitesse de la particule. Ces ondes reçurent le nom d'*ondes de de Broglie* ou *ondes brogliennes*.

L'hypothèse de de Broglie fut par la suite confirmée, on constata une *diffraction électronique*. A la traversée d'un réseau de diffraction par un faisceau d'électrons, on observa des diffractions semblables à celles obtenues à la traversée d'une radiation de grande longueur d'onde égale à λ fourni par l'équation (I.40). En guise de réseau de diffraction on utilisa des cristaux de métaux. Les atomes dans les cristaux se disposent en ordre régulier et forment un réseau de diffraction naturel. Les premières expériences ont été réalisées en 1927 par les physiciens américains Davisson et Germer. La même année la diffraction des électrons a été observée par G. P. Thomson (Angleterre) et P. Tartakovski (U.R.S.S.).

Actuellement, la diffraction électronique est largement utilisée pour l'étude de la structure de la matière. L'appareil dans lequel ce phénomène est observé, la chambre de diffraction des électrons (*électronographe* ou *diffractographe électronique*) est maintenant un instrument trivial des laboratoires de physique et de chimie. Pour étudier la structure de la matière, on utilise également la diffraction des neutrons. On a étudié la diffraction des atomes d'hélium, des molécules d'hydrogène ainsi que d'autres particules. Bref, la dualité onde-corpuscule des particules matérielles est un fait confirmé de façon sûre par l'expérience.

Si l'on avait calculé à l'aide de (I.40) les valeurs de λ pour des objets différents, on aurait constaté que pour des macro-objets elles sont très petites. C'est ainsi que pour une particule de masse 1 g se mouvant à la vitesse de 1 cm/s $\lambda = 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ cm. Cela signifie que les propriétés ondulatoires des macro-objets ne peuvent être décelées d'aucune façon : si la longueur d'onde est de beaucoup inférieure aux dimensions de l'atome (10^{-8} cm), il sera impossible de construire un réseau de diffraction, ou tout autre dispositif, permettant de découvrir la nature ondulatoire de la particule. Il en est tout autrement des microparticules. C'est ainsi que le mouvement de l'électron accéléré par un potentiel de 1 V ($v = 5{,}93 \times \times 10^7$ cm/s) est associé à $\lambda = 1{,}23 \cdot 10^{-7}$ cm.

A la traversée d'un réseau de diffraction par un flux d'électrons (ou par d'autres microparticules), l'intensité de ce flux augmente dans certaines directions, tandis que dans d'autres elle diminue en accord avec l'équation de de Broglie. L'intensité du flux d'électrons détermine la probabilité d'impact de l'électron en différents points de l'écran. Donc, la distribution de la probabilité de présence des microparticules dans l'espace se décrit par des lois analogues à celles du mouvement ondulatoire. C'est en ceci que se manifeste la nature en même temps corpusculaire et ondulatoire des microparticules, c'est-à-dire la *dualité onde-corpuscule*. Les ondes de de Broglie sont quelquefois appelées *ondes de probabilité*.

L'équation de de Broglie est commode pour la prévision des résultats de diffraction des faisceaux de microparticules possédant

une énergie cinétique constante quand la vitesse v des particules et, partant, la longueur d'onde de de Broglie λ sont aussi constantes. Or, dans les atomes et les molécules, l'énergie potentielle (et, partant, cinétique) est fonction de la distance entre les particules; dans ces cas il est donc impossible d'utiliser directement l'équation de de Broglie; une généralisation tenant compte de ce fait s'impose donc.

5. Mécanique quantique. Equation de Schrödinger. Les recherches de de Broglie sont à l'origine de la mécanique décrivant le mouvement des microparticules. En 1925-1926, Werner Heisenberg et Ervin Schrödinger proposèrent, indépendamment l'un de l'autre, deux variantes de la nouvelle mécanique. Ultérieurement, il se révéla que les deux variantes aboutissaient au même résultat. La méthode de Schrödinger s'est avérée plus commode pour la réalisation des calculs. La théorie actuelle de la structure atomique et moléculaire s'appuie sur cette méthode. La mécanique des microobjets a reçu la dénomination de *mécanique quantique*; la mécanique se basant sur les lois de Newton et applicable au mouvement des corps ordinaires est appelée *mécanique classique*.

A la différence de la théorie de Bohr-Sommerfeld, la mécanique quantique ne constitue pas une combinaison artificielle des conceptions classiques et des règles de quantification. C'est une théorie harmonieuse s'appuyant sur un système de notions qui ne se contredisent pas. Toutes les implications de la mécanique quantique ont été confirmées par l'expérience.

Les lois du mouvement des microparticules en mécanique quantique sont impliquées dans l'*équation de Schrödinger*, qui y joue le même rôle que les lois de Newton en mécanique classique. Comme les lois de Newton, cette équation ne peut être déduite à partir de quelques principes plus généraux. Elle peut être obtenue en se fondant sur une analogie déterminée entre les équations de la mécanique et de l'optique.

L'équation de Schrödinger est une *équation différentielle aux dérivées partielles*. Pour l'étude de problèmes rencontrés dans la théorie atomique et moléculaire l'équation de Schrödinger appliquée à une particule peut être écrite sous la forme *:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi, \qquad (I.41)$$

où h est la constante de Planck;
m la masse de la particule;
U l'énergie potentielle;

* L'équation (I.41) n'est applicable que dans les cas où l'état du système ne varie pas dans le temps, il s'agit donc de l'*équation de Schrödinger des états stationnaires*. Sous sa forme générale l'équation de Schrödinger tient compte également du temps.

E l'énergie totale;
x, y, z les coordonnées.

L'équation de Schrödinger peut être obtenue si dans l'équation différentielle de l'onde on porte λ tiré de l'équation de de Broglie et si l'on exprime l'impulsion de la particule au moyen de la différence entre les énergies totale et potentielle. Les déductions s'y rapportant sont données dans l'*Annexe III*.

La variable ψ figurant dans cette équation est appelée *fonction d'onde*. Son carré ψ^2 possède un sens physique déterminé, caractérisant la probabilité de présence de la particule au lieu considéré de l'espace. En s'exprimant avec plus de netteté, on peut dire que la *grandeur $\psi^2 dv$ est égale à la probabilité de présence de la particule concernée dans l'élément de volume dv*. La grandeur ψ^2 est appelée *densité de probabilité* * ou *densité électronique* (s'il s'agit d'un électron).

En conformité avec sa signification physique la *fonction d'onde doit être finie, continue et univoque ainsi que s'annuler aux endroits où la particule ne peut se trouver*. Par exemple, dans l'étude du mouvement de l'électron au sein de l'atome ψ doit s'annuler à une distance infinie du noyau.

En mécanique quantique, la solution de problèmes de la théorie atomique et moléculaire se réduit à la recherche des fonctions ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger et possédant les propriétés mentionnées, ainsi que des valeurs de l'énergie E. La solution de l'équation de Schrödinger constitue dans la plupart des cas un problème mathématique très laborieux.

En mécanique quantique, l'étude des atomes et des molécules est menée dans un système d'unités spécial dont l'utilisation permet de simplifier l'écriture des équations initiales et déduites. Dans ce système on choisit pour l'unité de longueur le rayon de la première orbite de Bohr de l'électron dans l'atome d'hydrogène $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0{,}529$ Å, tandis que pour l'unité d'énergie on prend la valeur de l'énergie potentielle de l'électron sur cette orbite $E = me^4/\hbar^2 = e^2/a_0 = 27{,}2$ eV.

Les unités de charge électrique et de masse sont celles de charge et de masse de l'électron. Ces unités ont été introduites par l'Anglais Hartree. On les appelle *unités atomiques* (ou *unités Hartree*). L'utilisation des unités atomiques permet d'écrire l'équation de Schrödinger pour un unique électron sous la forme

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi.$$

* La fonction d'onde peut également être complexe, dans ce cas la densité de probabilité est définie par le produit $\psi\psi^*$, où ψ^* est une grandeur complexe conjuguée; la grandeur $\sqrt{\psi\psi^*}$ est dite *module de la fonction d'onde* et est désignée par $|\psi|$; donc la probabilité de présence de la particule dans le volume dv est égale dans le cas général à $|\psi|^2\, dv$.

Le système de notions de la mécanique quantique diffère fortement de celui de la mécanique classique. La mécanique quantique nous fournit des *probabilités* de présence des particules et ne nous renseigne pas sur la trajectoire de la particule, sur ses coordonnées et sa vitesse en un moment quelconque du temps, ces notions n'ayant pas de sens en mécanique quantique. Cependant, on y conserve les notions de masse, d'énergie et de moment d'impulsion (de moment cinétique) de la particule.

Etant donné qu'en mécanique quantique la représentation du mouvement se différencie radicalement de celle donnée en mécanique classique, on utilise souvent le terme « état de l'électron » au lieu de l'expression « mouvement de l'électron » (au sein de l'atome, de la molécule, etc.).

Un des principes essentiels de la mécanique quantique est le *principe d'incertitude* énoncé par Heisenberg en 1925. Selon ce principe il est impossible de définir simultanément la position de la particule et son impulsion $p = mv$. Plus la détermination des coordonnées de la particule est précise, plus devient incertaine son impulsion et, réciproquement, plus la connaissance de l'impulsion est précise, plus sont incertaines ses coordonnées. La relation d'incertitude a la forme

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \hbar \tag{I.42}$$

ou

$$\Delta x \Delta v_x \geqslant \hbar/m, \tag{I.43}$$

où Δx est l'incertitude sur la position de la particule (l'incertitude sur sa coordonnée x au moment considéré du temps);

Δp_x et Δv_x les incertitudes sur les valeurs des composantes de l'impulsion et de la vitesse suivant la direction de la coordonnée x. Des relations identiques s'obtiennent pour des coordonnées y et z.

La relation d'incertitude permet d'éclaircir nombre de particularités du micromonde. Elle permet souvent d'apprécier simplement et rapidement l'effet dont le calcul précis s'avère compliqué. Montrons-le sur un exemple: étudions à l'aide de la relation d'incertitude le mouvement de l'électron au sein de l'atome d'hydrogène.

Posons que le mouvement de l'électron s'effectue dans le domaine de rayon r. On peut alors considérer l'incertitude sur sa position comme égale à r. D'où, selon la relation (I.42), l'incertitude minimale Δp sur la valeur de l'impulsion de l'électron p est $\hbar/r$. Il est évident que la valeur de l'impulsion ne peut être inférieure à l'incertitude sur sa valeur, aussi la valeur minimale possible de l'impulsion sera

$$p = \hbar/r. \tag{I.44}$$

L'énergie de l'électron se compose de son énergie cinétique, égale selon l'équation (I.31) à $p^2/2m_e$, et de son énergie potentielle

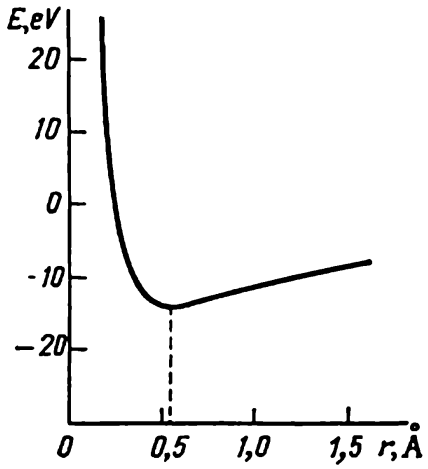


Fig. 9. Courbe de variation de l'énergie de l'électron avec le rayon de la région où cet électron se meut

qui à la distance r du noyau est $-e^2/r$. De là, tenant compte de (I.44), on obtient pour énergie totale E de l'électron dans l'atome d'hydrogène l'expression

$$E = (\hbar^2/2m_e r^2) - (e^2/r). \qquad (I.45)$$

La relation trouvée entre l'énergie de l'électron et r est donnée à la figure 9. Comme on le voit, la courbe présente un minimum ; la grandeur r_0 pour laquelle E est minimale s'obtient aisément, car au point de minimum $dE/dr = 0$. En dérivant, il vient $-(\hbar^2/m_e r_0) + e^2 = 0$, d'où

$$r_0 = \hbar^2/m_e e^2. \qquad (I.46)$$

En portant cette valeur de r_0 dans l'équation (I.45), on trouve l'expression de l'énergie minimale de l'électron au sein de l'atome d'hydrogène :

$$E_{min} = -(1/2)(m_e e^4/\hbar^2). \qquad (I.47)$$

Le résultat obtenu est d'une signification profonde. Selon les conceptions classiques, l'électron possède une énergie minimale quand il tombe sur le noyau. Or, la mécanique quantique montre que l'énergie de l'électron est minimale s'il ne « repose pas sur le noyau » et se meut au sein d'une sphère de rayon r_0 ; sa position exacte à l'intérieur de cette sphère ne peut, en principe, être fixée. Pour $r < r_0$ l'énergie de l'électron croît.

En comparant les équations (I.17) et (I.46), on constate que r_0 est égal au rayon de la première orbite de Bohr, tandis que la comparaison des équations (I.21) et (I.47) montre que E_{min} trouvée à l'aide de la relation d'incertitude, coïncide avec la valeur minimale de l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène indiquée par la théorie de Bohr et l'étude spectrale de l'hydrogène. Il est évident que le problème a été formulé d'une façon approchée, le mouvement de l'électron au sein de l'atome ne pouvant être limité à une sphère déterminée rigoureusement. Néanmoins, cette étude explique pourquoi l'électron dans l'atome ne tombe pas sur le noyau et permet d'apprécier de façon correcte la valeur minimale de l'énergie de l'électron. On peut aboutir de façon aussi rigoureuse au même résultat en résolvant l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, mais cela obligerait à recourir à un appareil mathématique fort compliqué.

Comme on le verra plus loin, le rayon de la première orbite de Bohr constitue la distance du noyau à laquelle la probabilité

de présence de l'électron dans l'atome est la plus grande (pour l'état à énergie minimale).

Puisque la grandeur $\hbar$ figurant dans la relation d'incertitude est très petite, les incertitudes sur les valeurs des coordonnées et des impulsions sont absolument insignifiantes pour des macro-objets. Les effets de ces incertitudes ne peuvent être détectés par aucun instrument. En étudiant le mouvement des macro-objets, il faut parler de leur trajectoire exacte et utiliser la mécanique classique.

CHAPITRE 3

STRUCTURE DE L'ATOME VUE EN FONCTION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

1. Solution de l'équation de Schrödinger pour une boîte unidimensionnelle. Les solutions de l'équation de Schrödinger de problèmes rencontrés dans la théorie atomique et moléculaire sont fort compliquées; on ne peut les aborder dans ce livre. Toutefois, pour saisir la nature des résultats exposés plus loin de l'étude de l'atome en mécanique quantique, il est utile d'analyser la solution de

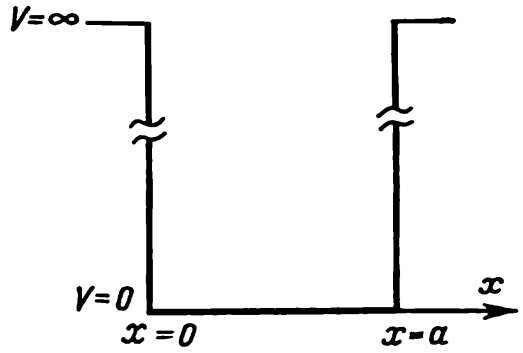


Fig. 10. Boîte (ou puits carré de potentiel) unidimensionnelle

l'équation de Schrödinger dans des cas plus simples. Aussi résoudra-t-on cette équation pour quelques systèmes fictifs.

Cherchons tout d'abord la solution pour une particule *dans une boîte* (ou *puits carré*) *à une dimension*. Dans ce modèle la particule (l'électron, par exemple) ne peut se mouvoir que dans une direction, par exemple suivant l'axe des x sur le segment délimité par $x = 0$ et $x = a$ (fig. 10) *. Dans les limites de ce segment l'énergie potentielle de la particule U est constante. Il est commode de la considérer comme nulle (l'énergie potentielle pouvant être évaluée à partir de tout niveau librement choisi). Au-delà de ce

* Bien que ce modèle soit simplifié au maximum, il est utilisé également pour la solution de problèmes réels. C'est ainsi que le mouvement des électrons π dans un système de liaisons doubles conjuguées, propres aux composés organiques, peut, de façon approchée, être assimilé au mouvement de la particule dans une boîte unidimensionnelle.

segment le potentiel V subi par la particule est infiniment grand; cela implique que la particule ne peut quitter le segment $0 < x < a$ (il faudrait alors un accroissement infiniment grand de son énergie).

L'équation de Schrödinger (I.41) prendra pour le cas de la boîte à une dimension la forme suivante:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \qquad (I.48)$$

Pour résoudre cette équation, il faut trouver la fonction ψ ainsi que la valeur de l'énergie E satisfaisant à l'équation donnée. En outre, la fonction ψ doit être finie, univoque et continue et devenir nulle pour $x = 0$ et $x = a$ (vu qu'en dehors de ce segment la particule ne peut se trouver, la probabilité de sa présence, déterminée par ψ^2, au-delà de ce segment étant nulle; pour que la fonction demeure continue, elle doit également être nulle aux points $x = 0$ et $x = a$).

La fonction satisfaisant à ces conditions est

$$\psi = A \sin (n\pi x/a), \qquad (I.49)$$

où $n = 1, 2, 3, \ldots$,

A est une certaine constante.

La valeur de $n = 0$ est exclue car elle impliquerait l'absence de particule dans la boîte ($\psi^2 = 0$).

Le fait que la fonction mentionnée satisfait à l'équation de Schrödinger pour le cas considéré peut se vérifier en la portant dans le premier et le second membre de l'équation (I.48). Alors en dérivant (I.49), il vient:

premier membre:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(-\frac{n^2\pi^2}{a^2}\right) A \sin\frac{n\pi x}{a} = \frac{n^2h^2}{8ma^2} A \sin\frac{n\pi x}{a},$$

second membre:

$$EA \sin\frac{n\pi x}{a}.$$

Il est évident que les expressions obtenues seront égales si l'énergie de la particule est définie par la relation

$$E = n^2h^2/8ma^2, \qquad (I.50)$$

où $n = 1, 2, 3\ldots$

On a ainsi trouvé la fonction ψ et la valeur de l'énergie satisfaisant à l'équation (I.48), autrement dit on a obtenu la solution de l'équation de Schrödinger pour une boîte unidimensionnelle. Analysons la solution obtenue.

Il faut avant tout noter la forte différence distinguant le résultat obtenu et l'image qui s'observerait dans un problème identique pour une particule régie par les lois de la mécanique classique. Il est évident que l'énergie d'une telle particule pourrait prendre

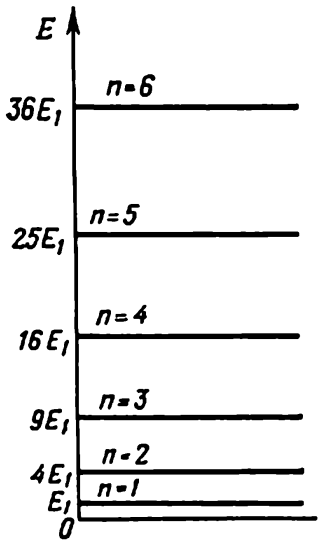


Fig. 11. Niveaux d'énergie de la particule dans une boîte unidimensionnelle:

E_1 — énergie de point zéro correspondant à la valeur de $n = 1$

des valeurs quelconques et la probabilité de sa présence serait la même pour tout point de l'axe des x.

Par contre, comme il s'ensuit de (I.50), l'énergie de la particule obéissant aux lois de la mécanique quantique ne peut prendre que des valeurs rigoureusement déterminées caractérisées par la valeur du coefficient entier n. Les valeurs entières de n résultent de l'imposition à la fonction ψ des *conditions aux limites*: $\psi = 0$ pour $x = 0$ et pour $x = a$. La figure 11 nous donne les niveaux d'énergie de la particule dans la boîte. Noter que la quantification de l'énergie apparaît comme le résultat de la résolution de l'équation de Schrödinger bien que cette équation ne contienne pas elle-même d'assortiment de coefficients entiers.

La forme de la solution donnée impliquant pour la microparticule un choix rigoureusement déterminé de valeurs permises de l'énergie est propre non seulement au mouvement de la particule dans une boîte. On obtient un résultat analogue en résolvant tout problème dans lequel la microparticule est maintenue dans les limites d'un domaine de l'espace par l'action des forces. La mécanique quantique donne la raison de l'existence pour les électrons d'atomes et de molécules de *niveaux énergétiques discrets* (le témoignage nous en est procuré par les spectres) et fournit le moyen de calcul théorique des valeurs de ces énergies.

Puisque dans l'expression de l'énergie de la particule dans la boîte $n \neq 0$, E ne peut également être nulle; l'énergie minimale (*énergie de point zéro*) correspond à $n = 1$.

L'acquisition par les particules de l'énergie du point zéro est une des caractéristiques du micromonde. Elle est en rapport avec la dualité onde-corpuscule des microparticules. La nature générale de cette loi découle du principe d'incertitude. On a vu que la présence de l'électron en un certain domaine de l'espace implique l'acquisition par cet électron d'une certaine impulsion et, partant, d'une énergie cinétique qui est d'autant plus grande que le mouvement de l'électron est limité. Il en est de même pour toute autre microparticule. Il ne peut exister d'état de la matière pour lequel l'énergie cinétique de ses particules devienne nulle. Même à la température du zéro absolu, non seulement les électrons, mais également les atomes pris dans leur ensemble seront en mouvement continu en effectuant des oscillations autour de la position d'équilibre.

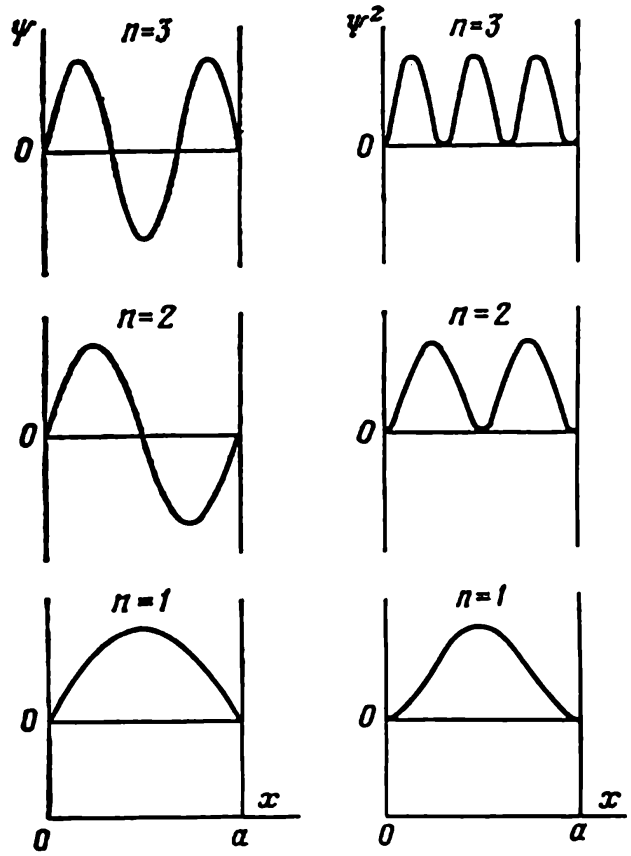


Fig. 12. Graphiques des fonctions ψ et ψ^2 d'une particule dans une boîte unidimensionnelle

Les oscillations zéro des atomes influent sur de nombreuses propriétés des substances. Ces propriétés s'explicitent lors de l'étude de la diffraction des rayons X par les cristaux. Les recherches décèlent un certain désordre dans l'arrangement des atomes dû aux oscillations zéro même aux températures voisines du zéro absolu.

L'acquisition par les atomes et les autres particules de l'énergie de point zéro, confirmée par la mécanique quantique, souligne encore une fois l'exactitude des assertions du matérialisme dialectique sur l'impossibilité de l'existence de la matière en dehors du mouvement.

On a donné sur la figure 12 des graphiques des fonctions ψ et ψ^2 pour une particule dans une boîte à une dimension quand $n = 1$, 2 et 3. La courbe de relation entre ψ et x est analogue à celle de vibrations d'une corde fixée aux deux extrémités et quand ne sont possibles que des vibrations pour lesquelles le long de la corde il ne peut être rangé qu'un nombre entier de demi-ondes. Comme on le voit sur la figure 12, les fonctions de probabilité ψ ont également un aspect différant nettement de l'image qu'en fournit la mécanique classique. La figure 12 montre que la probabilité de

présence de la particule en différents points de la boîte est variable. En outre, pour des valeurs de $n > 1$ en certains points à l'intérieur de la boîte la probabilité de présence de la particule est nulle, ce qui est absolument impossible suivant les conceptions classiques.

Toutefois, comme il s'ensuit de l'équation (I.50), pour des valeurs de la masse de la particule m suffisamment grandes (et, partant, de la grandeur a ainsi que de l'énergie E de la particule) l'aspect du mouvement devient pratiquement semblable à l'image classique, les niveaux permis d'énergie se disposant de façon si serrée l'un de l'autre qu'il s'avère impossible de les distinguer expérimentalement et l'on peut admettre que la particule peut prendre toute valeur de l'énergie. Donc, pour des macro-objets la mécanique quantique aboutit aux mêmes résultats que la mécanique classique.

Il reste à éclaircir le sens de la constante A figurant dans l'équation (I. 49). Sous l'angle des exigences mathématiques la constante A peut être quelconque. Cependant, la signification physique de la fonction ψ^2 implique la nécessité du choix d'une valeur déterminée de A, à savoir cette valeur de A est choisie de manière que la probabilité totale de présence de la particule dans la boîte soit égale à l'unité. Cette condition s'exprime mathématiquement par la relation

$$\int_0^a \psi^2 \, dx = 1. \tag{I.51}$$

On recherche la valeur de A pour laquelle l'équation (I.51) est satisfaite. En portant dans l'équation (I.51) l'expression de la fonction d'onde (I.49) et en résolvant l'intégrale, on obtient

$$A = \sqrt{2/a}.$$

L'opération mathématique mentionnée est appelée *normalisation* et elle est réalisée chaque fois quand il est nécessaire de trouver l'expression totale de la fonction d'onde, c'est-à-dire de déterminer la valeur de la constante qui y figure toujours. Cette constante est appelée *facteur normalisant*. Sous sa forme générale l'équation de normalisation s'écrit:

$$\int \psi^2 dv = 1, \tag{I.52}$$

où dv est un élément de volume.

L'intégration est faite sur tout le volume par rapport à la valeur de chacune des coordonnées de $-\infty$ à $+\infty$. L'équation (I.52), de même que (I.51), indique que la probabilité totale de présence de la particule est égale à l'unité, c'est-à-dire que l'occurrence de la particule concernée quelque part dans l'espace est un événement suffisamment certain.

2. Particule dans une boîte à trois dimensions. A partir de la solution trouvée de l'équation de Schrödinger pour le cas d'une boîte à une dimension il découle qu'il existe une suite discrète de niveaux d'énergie de l'électron au sein de l'atome. Pour éclaircir les autres particularités de la structure électronique des atomes, il est rationnel d'analyser le mouvement de la particule dans une *boîte à trois dimensions*.

Dans ce problème la particule est enfermée dans l'espace délimité par une boîte, disons un cube d'arête a. L'origine des coordonnées est choisie dans l'un des sommets du cube (fig. 13). L'énergie potentielle de la particule à l'intérieur de la boîte

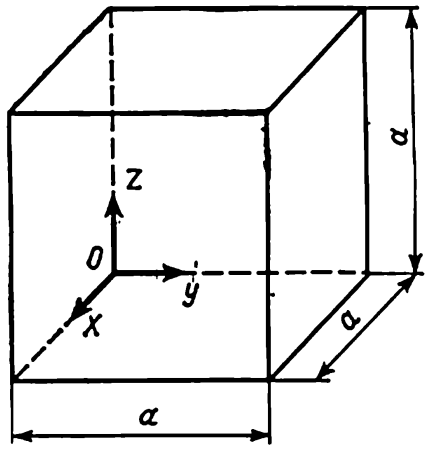


Fig. 13. Boîte de potentiel tridimensionnelle

est constante ; au-delà de la boîte le potentiel prend une valeur infiniment grande ; la particule ne peut donc quitter la boîte à aucune condition.

Comme dans le cas précédent du problème unidimensionnel, on est en présence d'une situation fictive. Cependant, il y a un phénomène réel qui, à certains égards, répond aux conditions imposées : c'est le mouvement des électrons de conduction au sein d'un barreau métallique. Ces électrons se meuvent dans toutes les directions mais ne sortent pas au-delà des limites du barreau. Aussi utilise-t-on le modèle de la particule dans une boîte à trois dimensions dans la théorie de l'état métallique.

Dans le cas envisagé il s'agit de trouver la solution de l'équation de Schrödinger pour trois dimensions. Lorsqu'on résout des problèmes semblables, on recourt souvent au procédé suivant : on analyse l'équation étudiée en tentant de la séparer en parties ne comprenant chacune qu'une des trois coordonnées. Si la tentative se solde par un succès, la recherche de la fonction visée se simplifie grandement. Cherchons donc à obtenir de cette façon la fonction d'onde ψ.

L'énergie cinétique peut être représentée sous forme d'une somme de trois termes dont chacun n'est fonction que d'une seule coordonnée, car la vitesse de la particule v, qui est un vecteur, peut être départagée en composantes suivant les axes des coordonnées v_x, v_y et v_z. L'énergie potentielle est prise par commodité, comme dans le problème précédent, égale à zéro. Compte tenu de ce fait, écrivons:

$$E = E_x + E_y + E_z. \tag{I.53}$$

Supposons maintenant que la fonction ψ cherchée peut se représenter comme un produit de trois fonctions dont chacune ne dépend que d'une coordonnée, c'est-à-dire posons que

$$\psi(x, y, z) = X(x)\, Y(y)\, Z(z), \tag{I.54}$$

et voyons s'il n'est pas possible d'obtenir la solution de l'équation de Schrödinger au moyen d'une fonction ainsi divisée. Pour abréger l'écriture, désignons les fonctions $X(x)$, $Y(y)$ et $Z(z)$ par X, Y et Z.

En portant la relation (I.53) et la nouvelle fonction (I.54) dans l'équation (I.41), il vient

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(YZ\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}\right) = (E_x + E_y + E_z)\, XYZ.$$

Divisons la relation obtenue par XYZ:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}\right) = E_x + E_y + E_z.$$

L'équation obtenue peut être assimilée à une somme de trois équations absolument analogues du type

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x$$

ou

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x X. \tag{I.55}$$

La solution de l'équation (I.55) nous est connue; elle a été obtenue dans la résolution du problème de la particule dans une boîte unidimensionnelle.

Ainsi donc, la séparation effectuée nous permet de trouver la valeur de la fonction ψ et de l'énergie de la particule E. Bref, la fonction d'onde ψ trouve son expression dans la relation (I.54) dans laquelle

$$\left.\begin{aligned} X(x) &= A_x \sin\frac{n_x \pi x}{a}, \text{ où } n_x = 1, 2, 3, \ldots \\ Y(y) &= A_y \sin\frac{n_y \pi y}{a}, \text{ où } n_y = 1, 2, 3, \ldots \\ Z(z) &= A_z \sin\frac{n_z \pi z}{a}, \text{ où } n_z = 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{I.56}$$

et

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8ma^2} =$$

$$= (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8ma^2}. \quad (I.57)$$

Comme dans le cas d'une boîte à une dimension, les grandeurs n_x, n_y et n_z ne peuvent prendre que des *valeurs entières*. Donc, le passage du problème unidimensionnel au problème à trois dimensions s'est traduit par l'apparition de *trois* caractéristiques entières dans l'expression de la fonction d'onde.

Le résultat obtenu a une signification générale. L'étude en mécanique quantique de différents cas de mouvement des microparticules dans un domaine limité de l'espace (par exemple au sein de l'atome, de la molécule, etc.) * implique que la *fonction d'onde de la particule renferme toujours des paramètres sans dimensions, qui peuvent prendre une suite de valeurs entières*. Ces grandeurs portent le nom de *nombres quantiques*. La quantité de nombres quantiques que comporte la solution est égale au nombre de degrés de liberté de la particule. On appelle *nombre de degrés de liberté*, le nombre de composantes indépendantes du mouvement de la particule. C'est ainsi que la particule dans la boîte à une dimension n'a qu'un degré de liberté. Au cas d'un mouvement de translation dans l'espace, elle possède trois degrés de liberté, le mouvement étant possible suivant chacune des trois coordonnées x, y et z; si de plus la particule est censée tourner autour de son propre axe, il apparaît un quatrième degré de liberté, etc.

Si dans le problème étudiant le mouvement de la particule dans une boîte unidimensionnelle les différents nombres quantiques correspondent aux énergies différentes, dans le problème à trois dimensions il apparaît des états caractérisés par des nombres quantiques différents mais répondant à une même énergie. C'est ainsi que pour $n_x = 2$, $n_y = 1$ et $n_z = 1$ l'énergie de la particule sera la même que pour $n_x = 1$, $n_y = 2$ et $n_z = 1$. Si à une même énergie répondent plusieurs états différents (caractérisés par des fonctions d'onde différentes), on dit que le niveau énergétique considéré est *dégénéré*. Suivant le nombre d'états la dégénérescence peut constituer un doublet, un triplet, etc.

Notons sans en fournir la démonstration deux propriétés importantes des fonctions d'onde constituant des solutions de l'équation de Schrödinger.

1° Si à deux fonctions ψ_1 et ψ_2 d'un même système correspond une même énergie (état dégénéré), la solution de l'équation de Schrö-

* L'expression de « domaine limité » doit être interprétée au sens que la particule y est maintenue par l'action de forces quelconques et la probabilité de la trouver au-delà de la région ainsi délimitée est proche de zéro.

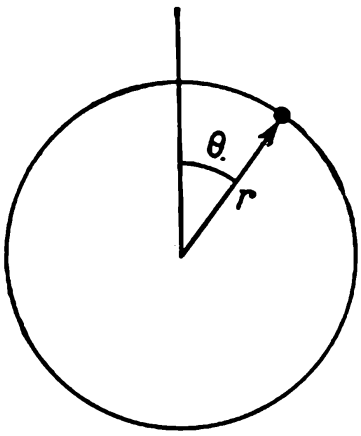


Fig. 14. Rotateur rigide unidimensionnel

dinger de ce système est également une combinaison linéaire de ψ_1 et ψ_2, c'est-à-dire $a\psi_1 + b\psi_2$. Cela est vrai non seulement pour deux fonctions, mais également pour un nombre plus grand de fonctions. On appelle *combinaison linéaire* des fonctions la somme de leurs produits par des coefficients constants, qui peuvent être positifs comme négatifs (ainsi que complexes).

2° Les fonctions d'onde de niveaux énergétiques différents d'un système ($E_1 \neq E_2$) vérifient toujours l'égalité

$$\int \psi_1 \psi_2 dv = 0, \qquad (I.58)$$

où l'intégration est faite sur tout l'espace. Si pour des fonctions quelconques l'équation (I.58) est satisfaite, on dit que ces fonctions sont *orthogonales.*

3. Rotateur rigide unidimensionnel. Dans ce problème on suppose que la particule ne peut se mouvoir que sur un cercle de rayon r (fig. 14), son énergie potentielle U demeurant constante. Comme dans les exemples précédents, il est commode d'admettre que $U = 0$. L'équation de Schrödinger prend alors la forme

$$-(h^2/8\pi^2 m)\ (d^2\psi/dx^2) = E\psi,$$

la distance x étant mesurée sur le cercle.

Pour résoudre cette équation, il est nécessaire de la récrire en coordonnées polaires, où la coordonnée est l'angle θ formé par le rayon vecteur avec la ligne de référence passant par le centre du cercle. Puisque $x = r\theta$, l'équation prend la forme

$$-\ (h^2/8\pi^2 mr^2)\ (d^2\psi/d\theta^2) = E\psi. \qquad (I.59)$$

Sous sa forme générale la solution s'exprime par la formule

$$\psi = A \cos k\theta, \qquad (I.60)$$

où A et k sont des constantes.

En portant (I.60) dans (I.59), on transforme cette solution en une identité après avoir posé

$$E = k^2h^2/8\pi^2 mr^2. \qquad (I.61)$$

Les valeurs possibles de k, comme dans les problèmes précédents, se déduisent des conditions de continuité de la fonction d'onde. Pour $\theta = 0$ $\psi = A$; la même valeur doit être prise par la fonction d'onde quand le rayon vecteur repasse par le même point, c'est-à-dire pour $\theta = 2\pi, 4\pi, \ldots$ Cette condition sera remplie au cas où $k = 0$,

1, 2, 3, ... On obtient de nouveau une suite de valeurs entières du paramètre figurant dans l'expression de la fonction d'onde et de l'énergie de la particule, toutefois, à la différence des problèmes antérieurs, la valeur zéro est ici possible. Cela s'explique par le fait

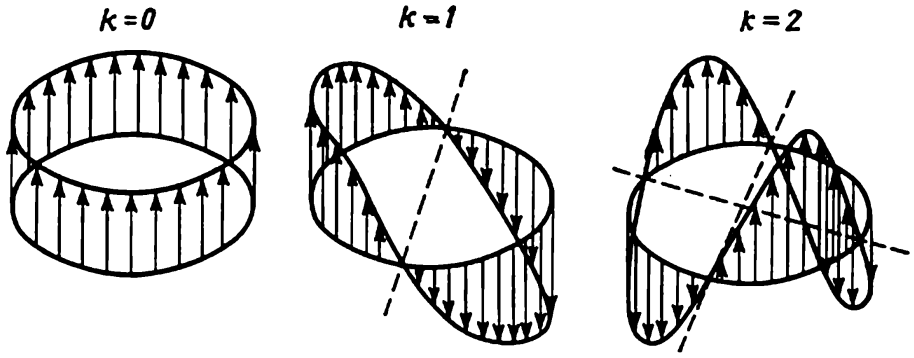


Fig. 15. Image graphique des fonctions d'onde d'un rotateur rigide unidimensionnel

qu'un mouvement suivant le cercle n'est pas limité, le cercle n'ayant ni origine ni fin et, dans le cas concerné, l'égalité de E à zéro ne contredisant pas la relation d'incertitude.

La normalisation de la fonction d'onde suivant l'équation

$$\int_0^{2\pi} A^2 \cos^2 k\theta \, d\theta = 1$$

donne

$$A = 1/\sqrt{\pi}. \tag{I.62}$$

Dans le mouvement giratoire le moment d'impulsion $M = mvr$ est lié à l'énergie cinétique de la particule $T = mv^2/2$ par la relation

$$M = 2r\sqrt{Tm/2}. \tag{I.63}$$

Dans le problème étudié $T = E$, et en portant E tirée de (I.61) dans (I.63), on obtient une relation simple:

$$M = k\hbar. \tag{I.64}$$

Avec l'étude d'un rotateur rigide à trois dimensions (la résolution de l'équation de Schrödinger dans ce cas est fort compliquée), on obtient une expression d'aspect semblable

$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \tag{I.65}$$

où $l = 0, 1, 2, \ldots$ Cette relation joue un grand rôle dans la théorie atomique et moléculaire.

La figure 15 nous fournit une image graphique des fonctions d'onde d'un rotateur rigide à une dimension pour des valeurs dif-

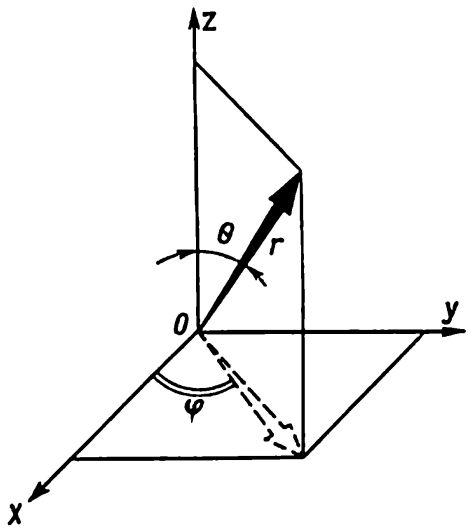


Fig. 16. Système de coordonnées polaires

férentes de k. Les grandeurs ψ sont représentées par des segments verticaux s'appuyant sur des points correspondants du cercle. On constate que le nombre de points nodaux est égal à $2k$; il est possible de tracer k droites passant par le centre du cercle (figurées en pointillé). Dans le problème à trois dimensions on obtient l surfaces nodales passant par le centre.

Sur ces exemples simplifiés on a pu prendre connaissance de certaines lois générales de la mécanique quantique. On peut maintenant passer à l'étude du mouvement des électrons au sein des systèmes réels, c'est-à-dire au sein des atomes d'éléments chimiques.

4. Explication de la structure de l'atome d'hydrogène selon la mécanique quantique. L'atome d'hydrogène possède la plus simple des structures, il n'a qu'un seul électron se mouvant dans le champ du noyau. Dans ce cas la fonction d'énergie potentielle U entrant dans l'équation de Schrödinger prend la forme

$$U = -e^2/r. \tag{I.66}$$

Cette petite complication, à ce qui semble à première vue, de l'équation obtenue avec le problème de la particule dans la boîte rend sa résolution fort laborieuse du point de vue mathématique et qui de ce fait ne peut être abordée dans ce livre. Aussi ne mentionnera-t-on que les particularités principales de cette résolution en discutant leur signification physique.

Dans des cas analogues il est commode d'étudier le mouvement de l'électron dans le système de coordonnées polaires dont le centre coïncide avec le noyau de l'atome (fig. 16). Si dans le système de coordonnées rectangulaires (cartésiennes) les coordonnées de position de la particule sont x, y et z, dans le système de coordonnées polaires cette position est déterminée par la valeur du rayon vecteur r (distance du centre) et les angles θ (angle de latitude) et φ (angle de longitude). On voit sur la figure 16 que les coordonnées polaires sont liées aux coordonnées rectangulaires par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi; \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi; \\ z &= r \cos\theta. \end{aligned} \tag{I.67}$$

Comme au cas de la résolution du problème de la particule dans une boîte tridimensionnelle, la fonction ψ doit être écrite sous forme

d'un produit de trois fonctions ne contenant chacune qu'une seule variable :

$$\psi = (r, \theta, \varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi).$$

L'expression $R(r)$ est appelée *partie radiale* de la fonction d'onde et le produit $\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$, *partie angulaire*.

La présence de trois degrés de liberté aboutit à l'apparition dans la solution de trois grandeurs qui ne peuvent prendre que des valeurs entières (trois nombres quantiques) ; on les désigne par les

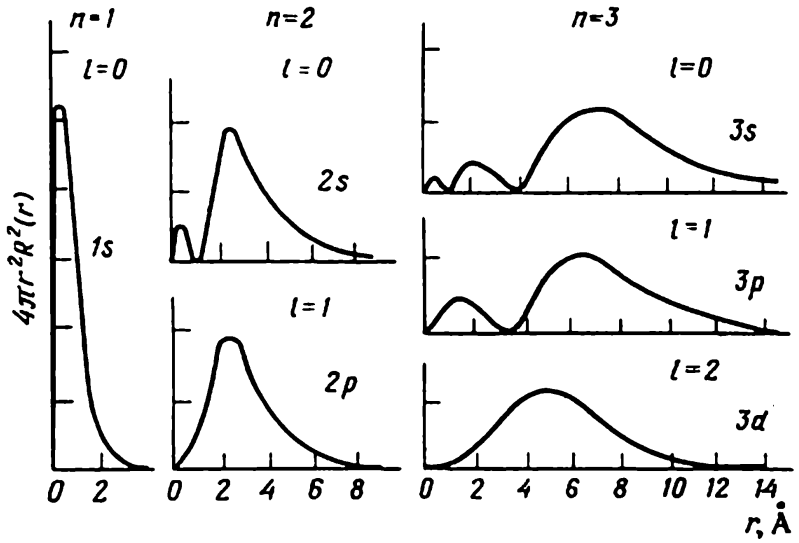


Fig. 17. Courbes de distribution radiale de la probabilité de présence de l'électron pour différents états de l'atome d'hydrogène

lettres n, l et m_l. Ces grandeurs entrent dans l'expression des composantes aussi bien radiale qu'angulaire de la fonction d'onde ; sous la forme la plus générale la solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène peut être écrite ainsi :

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \Phi(\varphi) = f_3(m_l). \qquad (I.68)$$

Les nombres quantiques n, l et m_l peuvent prendre les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty; \\ l &= 0, 1, 2, 3, \ldots, (n-1); \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l. \end{aligned} \qquad (I.69)$$

Comme on le verra plus loin, les nombres quantiques n, l et m_l caractérisent le mouvement de l'électron non seulement dans l'atome d'hydrogène, mais également dans tout autre atome.

Comme il découle de (I.68), les nombres quantiques n et l entrent dans l'expression de la fonction R, aussi déterminent-ils la *fonction de distribution radiale de la probabilité de présence de l'électron dans l'atome*. La figure 17 fournit les graphiques de ces fonctions pour l'atome d'hydrogène. Suivant l'axe des ordonnées on a porté les

valeurs de R^2 (r) multipliées par $4\pi r^2$. L'introduction de ce facteur est liée au fait que dans l'étude du problème en coordonnées polaires l'élément de volume dv peut être assimilé au volume de la couche sphérique d'épaisseur dr: $dv = 4\pi r^2 dr$. En multipliant ψ^2 par $4\pi r^2$, on obtient la probabilité rapportée non pas à l'unité de volume, mais à l'unité de distance du noyau de l'atome, c'est-à-dire la fonction de la distribution radiale de densité électronique.

Il s'ensuit de la figure 17 qu'à la différence de la théorie de Bohr-Sommerfeld suivant laquelle l'électron effectue des mouvements giratoires sur des orbites déterminées, la mécanique quantique montre que l'électron peut occuper tout point de l'atome, toutefois la probabilité de sa présence en différents endroits de l'espace n'est pas la même. Donc, si l'on avait la possibilité de suivre les mouvements de l'électron dans l'atome, on constaterait sa présence en certains endroits plus souvent qu'en d'autres. Aussi, dans les conceptions modernes, il est plus adéquat de parler *du nuage électronique* dont la densité en différents points est fonction de la grandeur ψ^2. C'est pourquoi dans la littérature scientifique on utilise actuellement au lieu du terme d'« orbite » le terme d'« orbitale » sous lequel on sous-entend l'*ensemble des positions de l'électron au sein de l'atome*. A chaque orbitale correspond une fonction d'onde ψ bien déterminée.

Pour caractériser l'état des électrons dans les atomes, on utilise les notations suivantes: la valeur du nombre quantique n est exprimée par des chiffres, tandis que les valeurs de l sont désignées par des lettres minuscules suivant le schéma

l	0 1 2 3 4 5
Notation	*s p d f g h*

Les quatre premières lettres coïncident avec les désignations des séries spectrales; l'apparition de ces séries est due aux transitions électroniques correspondant aux valeurs déterminées du nombre quantique l. Les deux dernières lettres, g et h, sont prises en se conformant à l'ordre alphabétique après la lettre f. Donc, la notation $1s$ doit être interprétée comme une désignation de l'électron pour lequel $n = 1$ et $l = 0$; la notation $2p$, comme celle de l'électron pour lequel $n = 2$ et $l = 1$, etc. Le nombre d'électrons dans l'atome aux notations n et l est représenté par le chiffre en exposant. C'est ainsi que la notation $2s^2$ (se lit deux s deux) indique qu'il y a dans l'atome 2 électrons avec $n = 2$ et $l = 0$.

Le *Tableau 1* donne les expressions des fonctions d'onde pour certains états de l'électron au sein de l'atome d'hydrogène. Ces expressions sont données en unités atomiques. En outre, pour abréger l'écriture, les fonctions trigonométriques des angles sont définies au moyen des coordonnées cartésiennes x, y et z et de la distance r. Des fonctions d'onde analogues caractérisent le mouvement de l'élec-

tron dans les ions à un seul électron (He^+, Li^{2+}, etc.). Pour obtenir les expressions propres à ces ions, il faut multiplier les fonctions d'onde concernées par $Z^{3/2}$ et substituer Zr à r.

Il existe différents modes de représentation graphique de ces fonctions. L'un d'eux, donnant les courbes de distribution radiale de la densité électronique, nous est déjà connu (v. fig. 17). La forme du nuage électronique est essentiellement déterminée par la composante angulaire de la fonction d'onde $\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$. On la représente souvent en recourant aux *diagrammes polaires*. Pour construire ces diagrammes, on trace de l'origine de coordonnées des segments orientés dans tous les sens et proportionnels à $\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$. Les extrémités de ces segments forment la surface qui constitue l'image de l'orbitale. On utilise également des diagrammes polaires représentant non pas $\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$, mais son carré. La figure 18 nous fournit quelques états semblables de l'électron ; il est intéressant de les confronter avec les formules correspondantes du *Tableau 1*.

Tableau 1

Fonctions d'onde de l'électron dans l'atome d'hydrogène

Notation de l'orbitale	Partie radiale	Partie angulaire
$1s$	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2s$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)\,e^{-r/2}$	*Idem*
$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\,re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(x/r)$
$2p_z$	*Idem*	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(z/r)$
$2p_y$	*Idem*	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}(y/r)$
$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\,r^2e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}[(x^2-y^2)/r^2]$
$3d_{xz}$	*Idem*	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(xz/r^2)$
$3d_{z^2}$	»	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}[(3z^2-r^2)/r^2]$
$3d_{yz}$	»	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(yz/r^2)$
$3d_{xy}$	»	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}(xy/r^2)$

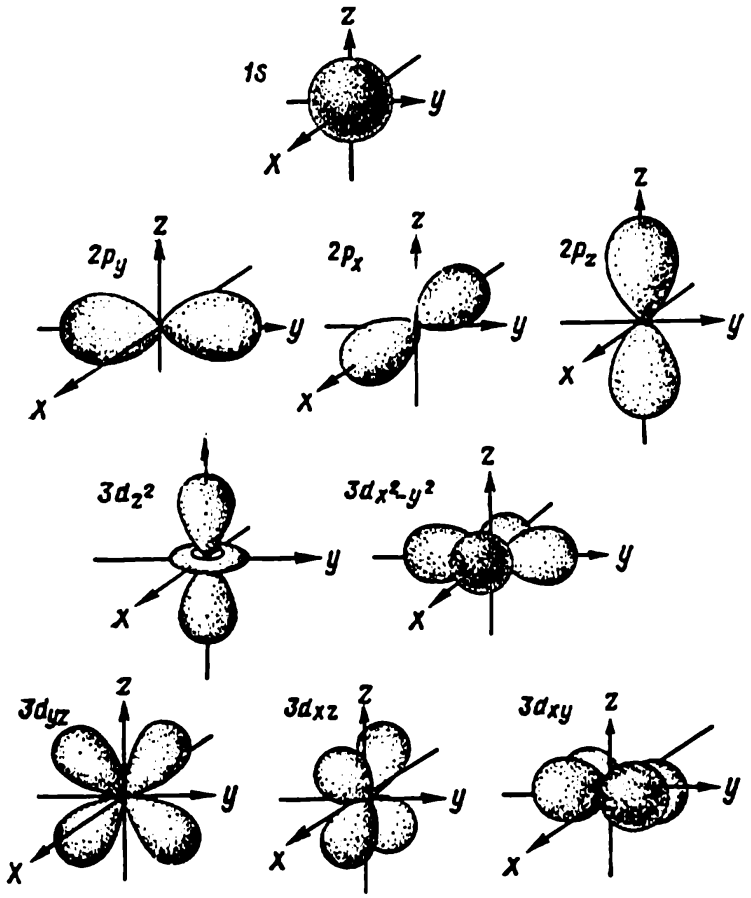


Fig. 18. Formes de nuages électroniques pour différents états des électrons dans les atomes (diagrammes polaires de ψ^2)

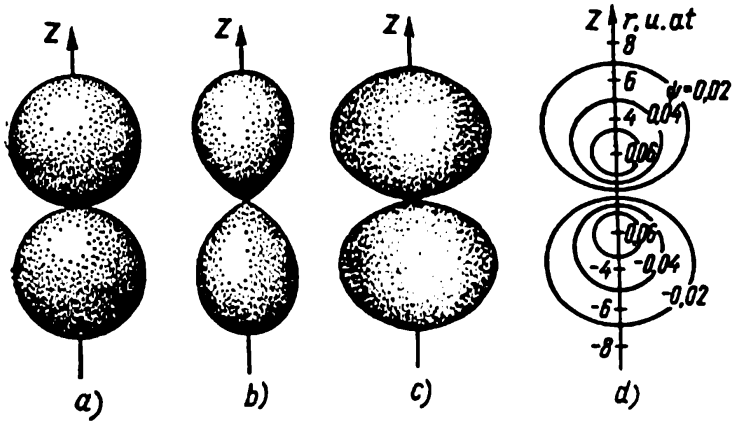


Fig. 19. Représentation de l'orbitale $2p_z$:
a — diagramme polaire de ψ; *b* — diagramme polaire de ψ^2; *c* — surface limite de ψ^2; *d* — courbe de contour (ψ est donnée en unités atomiques)

On peut également présenter la forme du nuage électronique en représentant la *surface limite* qui embrasse la plus grande partie du nuage, disons ses 95 %. S'il est nécessaire d'indiquer sur le dessin la valeur exacte de la fonction d'onde, on recourt aux *courbes de contour* dont les lignes réunissent les points pour lesquels ψ (ou ψ^2) possèdent des valeurs déterminées. La figure 19 fournit diverses représentations de l'orbitale $2p_z$ de l'atome d'hydrogène. Bien que les figures représentées aient des formes différentes, elles possèdent toujours la même symétrie, caractéristique de l'orbitale p_z. La forme de l'orbitale est très importante pour la compréhension de la nature de la liaison chimique, aussi utilisera-t-on couramment ces images. Sur les schémas les orbitales sont souvent données de façon simplifiée en altérant leurs forme et proportions.

5. Nombres quantiques des électrons au sein des atomes. Les nombres quantiques caractérisent le mouvement des électrons non seulement dans l'atome d'hydrogène, mais également dans tous les autres atomes. Ces paramètres ont un rôle important pour la compréhension des propriétés des substances et de la nature de la liaison chimique. Aussi est-il utile de discuter en détail leur signification.

Les nombres quantiques n, l et m_l définissent les particularités géométriques du nuage électronique. Ils sont également en rapport avec les caractéristiques physiques du mouvement de l'électron.

Le nombre quantique n est égal au nombre de surfaces nodales de l'orbitale. On appelle *surface nodale* le lieu géométrique de points pour lesquels $\psi = 0$. Il est évident que si $\psi = 0$, $\psi^2 = 0$. Donc, la densité du nuage électronique est nulle sur la surface nodale. On comprend dans le nombre de surfaces nodales également la surface se trouvant à une distance infiniment grande du noyau. Or, on sait que dans ce cas ψ est toujours nul.

L'existence des surfaces nodales dans la distribution de densité électronique est en rapport avec les lois générales régissant le micromonde. Le mouvement des microparticules se décrit par des relations analogues aux équations du mouvement ondulatoire. Toute onde possède des points où le déplacement des grandeurs oscillantes est nul. Si le processus oscillatoire se réalise en trois dimensions, l'ensemble de tels points constitue la surface nodale.

Les surfaces nodales dans les atomes sont de deux types, celles qui ne passent pas par le centre de l'atome (le noyau) et celles qui passent par ce centre. Les premières engendrent des sphères, dont le centre coïncide avec le noyau ; les secondes, des surfaces planes ou coniques. Les surfaces nodales sphériques se manifestent dans la partie radiale de la fonction d'onde : à des distances déterminées du noyau ψ devient nul. Cette implication est bien visualisée sur la figure 17.

La grandeur l indique le nombre de surfaces nodales de la fonction d'onde de l'électron passant par le noyau. Comme il a été déjà mention-

né, une des surfaces nodales se dispose toujours à une distance infiniment grande du noyau. Il s'ensuit donc que l peut varier de 0 à $n - 1$. La figure 20 indique la disposition des surfaces nodales passant par le centre de l'atome pour des états différents de l'électron. Il est intéressant de confronter ce dessin avec celui de la figure 18.

Ainsi donc *l définit la forme* (plus précisément, *la symétrie*) *de l'orbitale*. Toutes les orbitales s ($l = 0$) sont sphériques (la composante angulaire de la fonction d'onde étant constante, il n'existe pas

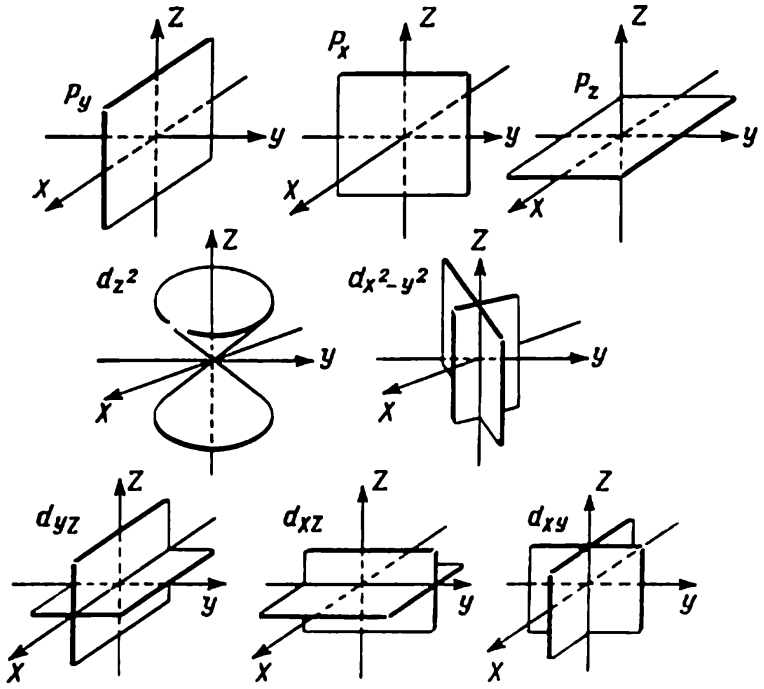


Fig. 20. Disposition des surfaces nodales pour différents états de l'électron

de surfaces nodales traversant le noyau), les orbitales p ont la forme d'haltères et les orbitales d, de rosace à quatre branches, etc.

Comme il a déjà été indiqué, en accord avec les conceptions de la mécanique quantique, l'électron peut se trouver dans l'atome à toute distance du noyau, mais sa probabilité de présence en différents endroits est variée. En connaissant la distribution de la densité électronique au sein de l'atome, il est possible de calculer la *distance moyenne* de l'électron au noyau r_{moy} caractérisant les dimensions de l'orbitale; on peut trouver r_{moy} par intégration de la fonction de distribution radiale. La grandeur r_{moy} est fonction des valeurs de n et l; pour l'électron de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes cette dépendance s'exprime par l'équation

$$r_{moy} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\} \qquad (I.70)$$

où Z est la charge du noyau;

a_0 le rayon de l'orbite de Bohr.

Il s'ensuit de l'équation (I.70) que la quantité r_{moy} est approximativement proportionnelle à n^2. On peut donc dire que la *valeur de n détermine les dimensions de l'orbitale de l'électron.*

Il faut noter que le maximum de probabilité de présence de l'électron au sein de l'atome d'hydrogène pour les états 1*s*, 2*p*, 3*d*, 4*f*, etc., coïncide avec le rayon de l'orbite de Bohr correspondante (v. fig. 17).

L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène n'est fonction que de la grandeur *n*. La solution de l'équation de Schrödinger fournit la relation

$$E = -(1/2)(m_e e^4/n^2\hbar^2). \tag{I.71}$$

Comme on le voit, l'expression obtenue est la même que dans la théorie de Bohr [v. (I.21)], mais à la différence de cette dernière la mécanique quantique aboutit à ce résultat sans formuler d'hypothèse arbitraire sur le mouvement de l'électron suivant un jeu déterminé d'orbites répondant à une série de nombres entiers.

Comme *n* détermine la principale caractéristique de l'électron au sein de l'atome d'hydrogène — son énergie, *n* a reçu le nom de *nombre quantique principal*. Le nombre quantique *l* est dit *azimutal* ou *orbital*, puisqu'il détermine la valeur du *moment d'impulsion orbital* de l'électron *M*, à savoir

$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

Cette formule coïncide avec l'équation (I.65) obtenue pour le rotateur rigide tridimensionnel. La grandeur *l* qui caractérise la composante de rotation du mouvement de l'électron peut prendre une valeur nulle pour les raisons exposées à la page 47.

Comme il est connu, le moment d'impulsion est un vecteur. Sa direction est déterminée par le nombre quantique m_l. Autrement dit, *m_l caractérise la disposition de l'orbitale dans l'espace.* La direction du vecteur peut être définie par la valeur de sa projection sur un axe quelconque, par exemple l'axe des *z* (la projection du moment orbital ne peut être obtenue que pour un seul axe, l'obtention des autres projections étant interdite par le principe d'incertitude ; si l'on connaissait les trois projections, on connaîtrait la trajectoire de l'électron). La projection du moment d'impulsion orbital s'obtient par la relation

$$M_z = \hbar m_l. \tag{1.72}$$

Le nombre quantique m_l est appelé *magnétique* *, car il régit la projection du *moment magnétique orbital de l'électron* (v. *Annexe VIII*).

* Etant donné que la valeur absolue de *m* ne peut dépasser celle de *l* [v. (I.69)], les relations (I.71) et (I.72) montrent que la valeur de la projection du moment d'impulsion orbital est toujours inférieure à sa valeur totale. Cela découle également du principe d'incertitude. Si la projection du moment orbital

Les nombres quantiques n, l et m figurant dans la solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène ne déterminent pas complètement le mouvement des électrons dans les atomes. L'étude des spectres ainsi que d'autres recherches montrent qu'à ces caractéristiques doit être adjointe encore une. La raison de ce fait, comme le montre l'expérience, est que l'électron possède un quatrième degré de liberté ; en abrégeant, on peut dire qu'il tourne autour de son propre axe. Ce mouvement est appelé *spin* *, qui implique l'occurrence d'un *moment d'impulsion intrinsèque* de l'électron. C'est une propriété aussi fondamentale de l'électron que sa charge et sa masse **. L'expérience a montré que la projection du moment cinétique intrinsèque de l'électron ne peut acquérir que deux valeurs $+1/2\hbar$ et $-1/2\hbar$ (les signes « plus » et « moins » correspondant aux différents sens de rotation de l'électron). Donc, le *nombre quantique de spin* m_s ne peut prendre que deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$, autrement dit différer, comme les autres nombres quantiques, d'une unité ***. La prise en compte du spin dans l'expression de la fonction d'onde peut se réaliser par l'introduction d'un facteur.

Les quatre nombres quantiques n, l, m_l et m_s caractérisent complètement le mouvement de l'électron dans l'atome. Il ne peut exister aucune caractéristique de ce mouvement autre que les quatre nombres quantiques.

Puisque l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène est définie par la grandeur n et est indépendante des autres nombres quantiques, il s'ensuit de façon évidente qu'il peut exister plusieurs états de l'électron de même énergie. Ces états sont dégénérés. Cette dégénérescence est levée lorsque l'électron dans l'atome est soumis à l'action d'un champ électrique ou magnétique extérieur. L'électron en état de même n, mais de l, m_l et m_s différents interagit de manière différente avec un champ extérieur. L'effet de cette action

sur l'axe des z était égale à sa valeur, on saurait alors que ses projections sur les axes des x et des y sont nulles ; la valeur et la direction exacte du vecteur moment d'impulsion de l'électron seraient ainsi connues, ce qui contredit le principe d'incertitude.

* De l'anglais « spin » ayant le sens de « rotation ». L'expression « tourner autour de son propre axe » ne doit être comprise que dans le sens que l'électron possède un moment de rotation intrinsèque. On ne doit pas assimiler l'électron à une bille tournant sur elle-même. En particulier, si, en utilisant les équations de l'électrodynamique, on calculait la vitesse de mouvement du point se trouvant à la surface de cette bille, on trouverait qu'elle est supérieure à celle de la lumière. Ainsi que pour les autres paramètres du mouvement de la microparticule il est, en principe, impossible de relier le spin à un modèle concret quelconque s'appuyant sur des notions macroscopiques.

** Il faut avoir en vue qu'il existe des particules possédant un spin entier (en particulier, un spin nul).

*** Selon la mécanique quantique la valeur du moment d'impulsion intrinsèque M_{intr} se définit par une équation analogue à (I.65), où, au lieu de l, figure le nombre quantique s qui ne peut prendre qu'une valeur $+1/2$, d'où $M_{\text{intr}} = (\sqrt{3/2})\,\hbar$.

est de rendre les énergies de ces états différentes. C'est ce qui explique la scission des raies spectrales avec le placement de la source de rayonnement dans un champ magnétique ou électrique (effet Stark et effet Zeeman).

Il est évident que tout ce qui a été dit à propos de l'atome d'hydrogène est applicable à d'autres systèmes analogues à un seul électron : ions He^+, Li^{2+}, etc. Dans ce cas l'énergie de l'électron s'exprime par la relation

$$E = -(1/2)(m_e e^4 Z^2/n^2\hbar^2). \qquad (I.73)$$

6. Atomes à électrons multiples. De même que dans l'atome d'hydrogène dans les atomes à électrons multiples l'*état de chaque électron se détermine par les valeurs de quatre nombres quantiques* n, l, m_l et m_s ; ces nombres peuvent prendre les mêmes valeurs que dans l'atome d'hydrogène.

Dans les atomes à électrons multiples l'électron évolue non seulement dans le champ du noyau, mais également dans celui des autres électrons. L'influence de ce facteur conduit à ce que les énergies des électrons de même n mais de l différents deviennent différentes (la raison de ce phénomène sera discutée plus loin). C'est pourquoi l'énergie des électrons dans les atomes à électrons multiples est fonction des valeurs de deux nombres quantiques n et l, l'énergie croissant avec l'augmentation de n comme de l. La dépendance de l'énergie à l'égard de l devient d'autant plus grande devant l'influence de n que le nombre d'électrons contenu dans l'atome est grand. C'est ainsi que dans l'atome de sodium, pour l'électron le plus éloigné du noyau, la différence entre les énergies des niveaux aux nombres quantiques $n = 3$, $l = 0$ ($3s$) et $n = 3$, $l = 1$ ($3p$) est de 2,1 eV ; cette valeur se rapproche de la différence entre les énergies des niveaux de $n = 3$, $l = 0$ ($3s$) et $n = 4$, $l = 0$ ($4s$) qui vaut 3,1 eV environ. Pour les atomes composés d'un plus grand nombre d'électrons l'influence de l sur l'énergie de l'électron peut dans certains cas dépasser de beaucoup celle de n, circonstance impliquant des particularités de structure d'une série d'atomes à électrons multiples.

En général, les niveaux énergétiques dans les atomes à électrons multiples se décrivent par la loi suivante : les niveaux ns, $(n-1)\,d$ et $(n-2)\,f$ possèdent des énergies différant peu entre elles et qui sont toujours inférieures à celle du niveau np. De sorte que la succession des niveaux énergétiques dans l'ordre croissant d'énergie est à peu près la suivante :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < \\ < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p.$$

On a représenté sur la figure 21 le schéma montrant la disposition relative des niveaux énergétiques dans des atomes à électrons

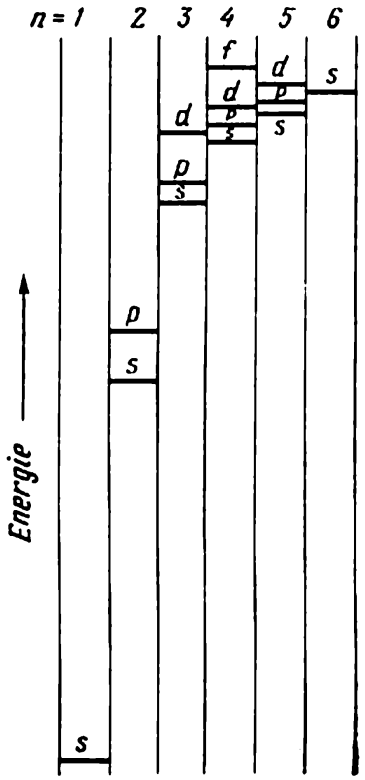


Fig. 21. Niveaux énergétiques dans des atomes à plusieurs électrons (schéma approché)

multiples. Pour ne pas trop étaler le graphique, on a disposé les niveaux à $n = 1$ et $n = 2$ plus haut qu'ils ne sont en réalité. Le schéma est approché (il se vérifie à peu près pour les premiers vingt éléments) vu que la disposition des niveaux varie sensiblement avec le passage de certains atomes à d'autres.

L'état des électrons dans les atomes à électrons multiples correspond toujours à la loi de la mécanique quantique formulée par Pauli (*principe d'exclusion de Pauli*). Selon ce principe *dans un système atomique ou moléculaire il ne peut exister deux électrons pour lesquels les quatre nombres quantiques soient les mêmes.* Le principe d'exclusion de Pauli limite le nombre d'électrons dans l'atome avec un n déterminé. Cherchons ces nombres pour $n = 1$ et $n = 2$.

Si $n = 1$, l et m_l ne peuvent prendre que des valeurs nulles [v. (I.69)]. Les électrons avec $n = 1$ ne pourront donc différer que par les valeurs de leurs nombres quantiques de spin. Donc il ne peut exister dans l'atome que deux électrons avec le nombre quantique principal $n = 1$:

	n	l	m_l	m_s
1er électron . . .	1	0	0	+1/2
2e électron	1	0	0	−1/2

En raisonnant de façon identique, on trouvera qu'au cas de $n = 2$, il ne peut exister que 8 combinaisons différentes des quatre nombres quantiques:

n	l	m_l	m_s	n	l	m_l	m_s
2	0	0	+1/2	2	1	0	+1/2
2	0	0	−1/2	2	1	0	−1/2
2	1	−1	+1/2	2	1	+1	+1/2
2	1	−1	−1/2	2	1	+1	−1/2

De façon semblable on pourrait trouver que pour $n = 3$ le nombre maximal d'électrons est 18; pour $n = 4$ il est égal à 32, etc.

Dans le cas général, le *nombre maximal d'électrons dans l'atome pouvant posséder une valeur donnée de n est égal à* $2n^2$. Le *Tableau 2* nous en fournit le résultat sous une forme généralisée.

Tableau 2

Nombres quantiques de différents états électroniques

n	1		2			3								
l	0	0	1			0	1			2				
m_l	0	0	0	±1		0	0	±1		0	±1		±2	
m	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2	+1/2 −1/2
Notation des orbitales	$1s$	$2s$	$2p_z$	$2p_x$	$2p_y$	$3s$	$3p_z$	$3p_x$	$3p_y$	$3d_{z^2}$	$3d_{xz}$	$3d_{yz}$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{xy}$
Nombre maximal d'électrons à une valeur donnée de l	2	2	6			2	6			10				
Nombre maximal d'électrons à une valeur donnée de n	2	8				18								

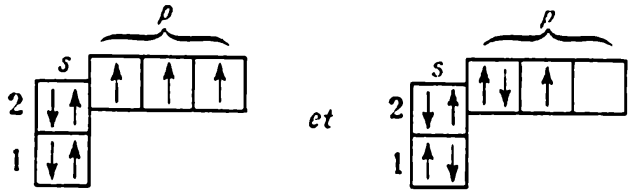
Puisque la grandeur n définit la distance moyenne de l'électron du noyau, l'ensemble des électrons dans l'atome possédant la même valeur de n sera appelé *couche électronique*. Les couches électroniques sont désignées par des lettres majuscules suivant le schéma ci-après:

n	1	2	3	4	5	6	7
Notation de la couche	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*

L'ensemble des électrons de même valeur de l sera appelé *sous-couche*, on distingue les sous-couches s, les sous-couches p, etc.*.

Selon ce qui a été dit plus haut, le nombre d'électrons dans la couche ne peut dépasser $2n^2$, donc dans la première couche il ne peut se trouver plus de 2 électrons, dans la seconde plus de 8, etc. Le nombre maximal d'électrons pouvant être contenu dans une sous-couche est de $2(2l+1)$.

Si dans la sous-couhce s on ne peut rencontrer que 2 électrons (à spins opposés ou antiparallèles), dans la sous-couche p leur nombre peut déjà atteindre 6. Une question se pose donc comment sont orientés les spins des électrons. C'est ainsi qu'à l'atome d'azote de configuration $1s^2 2s^2 2p^3$ (2 électrons dans la première couche, 5 dans la seconde) correspondent deux variantes possibles:



A chaque cellule de ces schémas correspond une orbitale déterminée. *Sur chaque orbitale peuvent se trouver deux électrons à spins opposés.* Dans le premier schéma tous les électrons p ont des valeurs différentes de m_s, dans le second deux électrons p possèdent les mêmes valeurs de m_s.

Laquelle de ces deux variantes doit être choisie? La question vient à propos, car le nombre de variantes pensables peut devenir grand pour les atomes lourds, c'est ainsi que dans les sous-couches d le nombre de cellules est de cinq, tandis que dans les sous-couches f il est de sept, c'est-à-dire que dans le premier cas il peut y avoir dix et dans le second, quatorze électrons.

La mécanique quantique ainsi que l'analyse des spectres montrent que le remplissage des cellules (ou cases) quantiques correspondant à l'état à énergie minimale de l'atome se réalise de la façon suivante. Au cours du peuplement de la sous-couche les électrons occupent d'abord les cellules se caractérisant par des valeurs différentes du

* A côté de ces termes certains auteurs utilisent les synonymes suivants: « enveloppe et sous-enveloppe », « niveau et sous-niveau ».

nombre quantique magnétique et c'est seulement après l'occupation de toutes les cases de la sous-couche, si de nouveaux électrons apparaissent, que les cellules acceptent deux électrons à spins opposés. Autrement dit, *le remplissage des sous-couches électroniques s'effectue de manière que le spin total soit maximal* *. Cette importante prescription porte le nom de *règle de Hund.*

Dans la *Deuxième Partie* on montrera que la périodicité des propriétés chimiques et physiques des éléments chimiques est le corollaire du remplissage progressif des couches électroniques; de plus dans la structure de chaque couche suivante sont reprises les particularités de la structure de la couche précédente.

7. Origine des spectres. Si l'atome n'est soumis à aucune action extérieure, ses électrons se trouvent dans des états pour lesquels leur énergie est minimale. L'état à énergie minimale de l'atome est appelé *normal* ou *fondamental.* En communiquant de l'énergie à l'atome (par collision avec un autre atome, l'absorption d'un quantum de lumière, un choc électronique, etc.), un ou plusieurs électrons peuvent passer à un niveau énergétique plus élevé; dans ce cas l'atome devient *excité.* L'atome demeure à l'état excité un temps très court (de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-8} s), puis l'électron revient au niveau énergétique le plus bas et l'atome reprend de nouveau l'état normal. Si entre le niveau le plus bas et le niveau occupé par l'électron il existe des niveaux intermédiaires, le transfert s'effectue en plusieurs étapes.

Le transfert de l'électron d'un niveau énergétique élevé à un niveau inférieur s'accompagne d'émission d'un quantum de lumière dont la fréquence, en vertu de l'équation de Planck (I.9), se définit par la relation

$$E_2 - E_1 = h\nu. \tag{1.74}$$

Cette fréquence caractérise la raie spectrale correspondante. Donc, l'apparition de chaque raie spectrale traduit le transfert de l'électron d'un niveau énergétique à un autre (v. fig. 6). Aussi le spectre de l'élément permet-il d'apprécier les transitions énergétiques des électrons dues au retour de l'atome de l'état excité à l'état normal.

Les transitions électroniques des couches internes engendrent le rayonnement X dont la longueur d'onde est de beaucoup inférieure à celle des ondes de la lumière visible. Ceci résulte du fait que les électrons internes sont plus fortement liés au noyau. Aussi leurs transitions impliquent-elles des variations énergétiques importantes qui, en accord avec l'équation (I.74), engendrent des radiations de hautes fréquences et, partant, de petite longueur d'onde. Les spectres X sont composés d'un petit nombre de raies. Leurs fréquences va-

* Le spin, qui se définit comme le moment d'impulsion intrinsèque de l'électron, est un vecteur, aussi le désigne-t-on par une flèche. Le spin total de deux électrons à spins opposés est nul.

rient régulièrement avec l'accroissement de la charge nucléaire quand on passe d'un élément chimique à un autre.

Les transferts des électrons périphériques dans les atomes impliquent des moindres variations énergétiques et engendrent un spectre dans l'ultraviolet et le visible.

L'étude des spectres offre l'occasion de déterminer la structure électronique d'atomes des éléments chimiques, c'est-à-dire de trouver les valeurs des nombres quantiques et de l'énergie des électrons au sein des atomes (habituellement sous la dénomination de « structure électronique de l'atome » on entend sa structure à l'état normal).

Déterminer la structure électronique sur la base de données spectrales est dans nombre de cas une opération fort compliquée. Il faut d'abord ranger les raies spectrales en séries déterminées, puis établir, en se servant des règles de la mécanique quantique, les transferts ayant engendré l'apparition de chacune des raies. Si l'on prend en compte le nombre énorme de raies composant les spectres, la difficulté s'opposant à la résolution de ce problème devient compréhensible. Toutefois, grâce à un patient et minutieux labeur d'un grand nombre de chercheurs, on connaît actuellement la structure électronique de la plupart des éléments chimiques. Dans la systématisation et le déchiffrement des spectres atomiques un rôle important revient à la loi périodique de Mendéléïev.

La figure 22 nous offre, en qualité d'exemple, le schéma de niveaux énergétiques de l'électron périphérique dans l'atome de lithium. Les lignes réunissant les différents niveaux indiquent les transferts électroniques; on a figuré sur le schéma les longueurs d'onde (en Å) des raies spectrales correspondantes. Comme on le voit, pour l'électron périphérique de l'atome de lithium l'état $2s$ possède l'énergie la plus basse. Au moyen de ce schéma il est possible de construire le spectre du lithium. Le chercheur scientifique étudiant les spectres doit résoudre le problème inverse : sur la base du spectre il doit construire un diagramme semblable à celui représenté sur la figure 22.

Les niveaux énergétiques et la distribution de densité électronique peuvent être calculés pour les atomes à électrons multiples de la même façon que pour l'atome d'hydrogène en appliquant les méthodes théoriques de la mécanique quantique. (On se heurte toutefois à des énormes difficultés mathématiques.) Dans ces calculs on est obligé de résoudre l'équation de Schrödinger pour plusieurs particules. L'équation prend alors la forme

$$\sum_{k=1}^{k=N} \left[\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \right.$$
$$\left. + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{e^2 Z}{r_k} - U_k \right) \psi \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0. \quad (1.75)$$

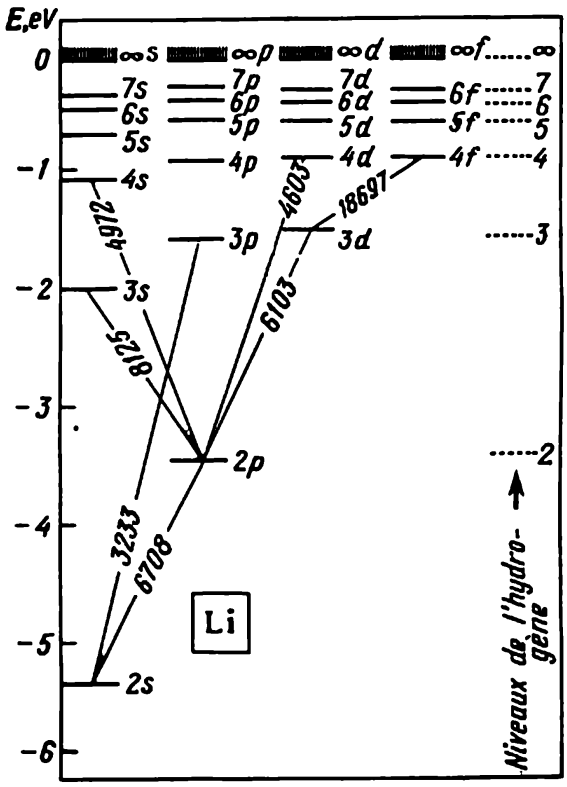


Fig. 22. Schéma montrant la formation du spectre du lithium. A titre de comparaison on a donné les niveaux énergétiques de l'électron dans l'atome d'hydrogène

La sommation est ici étendue à tous les électrons composant l'atome (r_k est la distance de l'électron k au noyau), tandis que le terme U_k tient compte de l'énergie de répulsion de l'électron concerné des autres électrons; il est égal à la somme e^2/r_{ki} prise entre $i = 1$ et $i = N$, où r_{ki} est la distance séparant les électrons d'ordre k et i. Donc, même pour le plus simple des atomes à électrons multiples, l'hélium, la seule somme des dérivées secondes contient six termes. La solution exacte de ce problème n'a pas encore été trouvée, cependant on a élaboré des méthodes approchées. Elles sont fort compliquées, les calculs numériques étant très laborieux. Actuellement, on utilise à cette fin des calculateurs électroniques.

8. Caractéristiques énergétiques des atomes. Potentiel (énergies d'ionisation et affinité électronique. Le comportement des atome) dans les processus chimiques dépend dans une large mesure de la solidité avec laquelle les électrons sont retenus sur leurs orbitales. Aussi une caractéristique importante s'est avérée être le *potentiel d'ionisation*, c'est-à-dire l'*énergie qu'il faut dépenser pour arracher l'électron de l'atome dans l'état fondamental.* Cette prescription est également applicable aux molécules. La valeur du potentiel d'io-

nisation, de même que les niveaux d'énergie des électrons dans les atomes, peut être déterminée à partir des données spectrales.

La *longueur d'onde limite* de la série spectrale marquant les transitions des électrons à l'état fondamental correspond à la libération de l'énergie au cours du transfert de l'électron situé en dehors de l'atome dans l'état fondamental. Il est évident que pour arracher l'électron de l'atome, il est nécessaire de dépenser la même énergie. L'énergie d'ionisation peut donc être calculée suivant l'équation de Planck (I.9) à partir de la fréquence correspondant à la longueur d'onde limite de la série concernée. Le terme répondant au niveau énergétique le plus bas est dit *terme fondamental.*

Le potentiel d'ionisation peut également être déterminé par d'autres méthodes, en particulier, par les *méthodes de choc électronique* et de *photo-ionisation.* L'énergie d'ionisation est habituellement exprimée en électrons-volts.

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène se calcule aisément de façon théorique. En vertu de l'équation (I.71), elle peut être exprimée par la relation

$$I = 1/2\,(m_e e^4/\hbar^2)\,; \qquad \text{(I.76)}$$

en remplaçant les grandeurs qui y figurent par leurs valeurs, on obtient $I = 13{,}60$ eV.

Pour les atomes à électrons multiples il y a plusieurs potentiels d'ionisation I_1, I_2, ..., correspondant à l'arrachement du premier, du second, etc., électron. De plus, on a toujours

$$I_1 < I_2 < I_3 < \ldots, \qquad \text{(I.77)}$$

car avec l'accroissement du nombre d'électrons arrachés la charge de l'ion positif ainsi formé grandit et, partant, ce dernier retient plus fortement l'électron.

Le *Tableau 3* nous fournit les valeurs des potentiels d'ionisation pour quelques atomes. Il s'ensuit de ce tableau que la valeur minimale de I_1 est possédée par les métaux alcalins et que pour un élément chimique donné on observe souvent au cours de la transition d'une valeur de I à une autre une variation brusque du potentiel d'ionisation. C'est ainsi que pour le bore l'arrachement du 4e et du 5e électron exige une dépense d'énergie décuplée (par rapport aux arrachements des électrons 1er, 2e et 3e). Cette dernière circonstance est une confirmation directe du groupement des électrons en couches. Dans le *Tableau 3* les sauts mentionnés sont indiqués par des lignes en escalier.

Sur la figure 23 on a indiqué (sans se conformer à l'échelle) les niveaux énergétiques et les valeurs de I_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) pour le bore et ses ions. L'accroissement de l'énergie de liaison des électrons $1s$ et $2s$ avec le noyau à mesure que i croît, s'explique par la diminution des dimensions de l'ion avec l'accroissement de sa charge.

Tableau 3

Potentiel d'ionisation d'atomes pour quelques éléments

Atome	1 eV				
	1	2	3	4	5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	75,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	392,00
N	14,53	25,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214
Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60
Mg	7,644	15,031	80,12	109,29	141,23
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0
K	4,339	31,81	46	60,90	82,6
Ca	6,111	11,868	51,21	67	84,39

Bien qu'en principe on puisse atteindre tout degré d'ionisation, les chimistes ne s'intéressent qu'aux premiers potentiels d'ionisation, car 1 eV est équivalent à 23,1 kcal/g-atome. Aussi les effets énergétiques des processus chimiques sont-ils précisément commensurables aux premiers potentiels d'ionisation. En effet, si les processus chimiques impliquent un dégagement ou une consommation d'énergie de l'ordre de dizaines ou de centaines de kilocalories par mole, le fait, par exemple, d'arrachement de sept électrons à l'atome de fluor $F \rightarrow F^{7+}$ exigerait plus de 15 000 kcal/g-atome.

L'énergie d'ionisation est une caractéristique très importante des atomes; on s'en convaincra dans la suite de l'exposé. Ici, l'exemple suivant nous permettra d'illustrer l'importance de ces grandeurs. En 1962, Bartlett a synthétisé le composé O_2PtF_6. Des considérations théoriques lui suggérèrent que ce composé est constitué d'ions

O_2^+ et $[PtF_6]^-$. C'est alors qu'il remarqua que l'énergie d'ionisation des molécules O_2 et de l'atome Xe est presque la même (de 12,2 et 12,13 eV respectivement); il en déduisit la possibilité d'obtenir un composé analogue avec le xénon. Et, de fait, par interaction de Xe avec PtF_6 il arriva à préparer le composé $XePtF_6$. C'est ainsi que furent jetées les bases de la préparation de composés de gaz nobles, une des remarquables réalisations de la chimie.

Les électrons sont retenus dans les atomes par le champ du noyau; ce champ attire également l'électron libre dans l'occurrence de ce dernier au voisinage de l'atome; il est vrai que cet électron

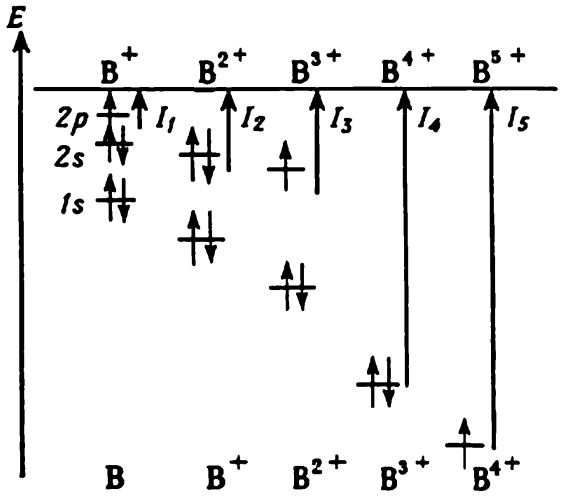


Fig. 23. Energie d'ionisation et niveaux énergétiques de l'atome de bore et des ions bore (schéma)

subit également une répulsion de la part des électrons de l'atome. Le calcul théorique ainsi que les données expérimentales montrent que pour nombre d'atomes l'énergie d'attraction de l'électron supplémentaire par le noyau dépasse celle de la répulsion par les électrons de l'enveloppe électronique; ces atomes peuvent capter l'électron en formant un ion négatif stable à charge unique. L'énergie d'arrachement de l'électron d'un tel ion détermine l'*affinité électronique de l'atome*. De même que l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique de l'atome est habituellement exprimée en électrons-volts.

Les calculs produits en mécanique quantique montrent qu'au cas d'adjonction de deux (ou davantage) électrons à l'atome, l'énergie de répulsion est toujours supérieure à l'énergie d'attraction : l'affinité de l'atome à deux et plus d'électrons est toujours négative. Aussi les ions monoatomiques négatifs à charges multiples (O^{2-}, S^{2-}, N^{3-}, etc.) ne peuvent exister à l'état libre. Comme on le verra plus loin, il y a des raisons de supposer que de tels ions ne peuvent également exister au sein des molécules et des cristaux. Aussi la

transcription des formules $Ca^{2+}S^{2-}$, $Cu^{2+}O^{2-}$, etc., ne peut-elle être considérée que comme une très grossière approximation.

L'affinité électronique n'est pas propre à tous les atomes. Le *Tableau 4* fournit ses valeurs pour les atomes de quelques éléments chimiques. L'affinité électronique maximale est observée avec les atomes halogènes. Du fluor à l'iode l'affinité électronique s'accroît d'abord quelque peu, puis diminue lentement. Pour le calcul des valeurs de l'affinité électronique v. p. 327.

Tableau 4

Affinité électronique des atomes de quelques éléments chimiques

Atome	*E*, eV	Atome	*E*, eV	Atome	*E*, eV	Atome	*E*, eV
H	0,754	C	1,27	Na	0,34	S	2,08
He	—0,22	N	—0,21	Mg	—0,22	Cl	3,61
Li	0,59	O	1,47	Al	0,5	Br	3,37
Be	0,38	F	3,45	Si	1,84	I	3,08
B	0,30	Ne	—0,22	P	0,8	Se	2,02

DEUXIÈME PARTIE

LOI PÉRIODIQUE DE MENDÉLÉÏEV ET STRUCTURE DES ATOMES D'ÉLÉMENTS CHIMIQUES

INTRODUCTION

1. Formulation actuelle de la loi périodique. La loi périodique a été découverte par Dmitri Mendéléïev en 1869 qui l'a formulée sous la forme suivante: les *propriétés des corps simples de même que les formes et les propriétés de combinaisons d'éléments sont liées par une dépendance périodique aux poids atomiques des éléments.*

Mendéléïev croyait que la loi périodique était le reflet de profondes régularités de la structure interne de la matière. Il écrivait dans ses *Principes de chimie*: « ... la loi périodique non seulement a embrassé les rapports réciproques des éléments, mais aussi a contribué à un certain achèvement de la théorie des formes des composés constitués par les éléments, a permis d'entrevoir une régularité dans les variations de propriétés physiques et chimiques des corps simples et composés. De tels rapports permettent de prévoir les propriétés des corps simples et composés non étudiés expérimentalement et, par suite, jettent les bases de l'élaboration de la mécanique atomique et moléculaire. »

L'expression de la loi périodique est la *classification périodique des éléments.* Comme il est connu, les rapports fonctionnels peuvent être exprimés de trois manières: à l'aide des équations, par des diagrammes et sous forme de tableaux. C'est cette dernière forme d'expression qui s'est révélée être la meilleure pour la loi périodique. On a proposé plusieurs variantes de classification périodique, cependant une large application n'ont reçu que les variantes qui se rapprochaient le plus du tableau établi par Mendéléïev.

L'étude de la structure des atomes a montré que la classification périodique peut être présentée sous forme de tableau dans lequel les *éléments sont disposés dans un ordre déterminé en conformité avec la structure des couches électroniques de leurs atomes.* On s'émerveille du génie de Mendéléïev ayant établi ce tableau, lequel, malgré sa simplicité, reflète tous les détails essentiels de la structure des atomes et échappe à toute retouche de principe pendant plus de 100 ans.

La structure électronique de l'atome à l'état normal (non excité) est déterminée par le nombre d'électrons composant l'atome. Si

l'atome n'est pas excité, les électrons occupent les orbitales où leur énergie est minimale. Le nombre d'électrons dans l'atome est égal à la charge positive du noyau. Donc, la charge du noyau est la caractéristique déterminant la structure électronique de l'atome et, partant, les propriétés des éléments. Aussi, actuellement, la loi périodique est-elle formulée de la façon suivante : *les propriétés des éléments sont liées par une dépendance périodique à la charge du noyau de leurs atomes.*

Dans la plupart des cas, l'accroissement de la charge du noyau (la multiplication des protons) s'accompagne aussi de l'augmentation de la valeur moyenne des masses d'isotopes constituant l'élément, c'est-à-dire de la masse atomique de l'élément. Cette circonstance a permis à Mendéléïev d'établir la classification périodique en disposant les éléments suivant l'ordre croissant des masses atomiques. On ne déroge à cette règle que pour quatre paires d'éléments : Ar et K, Co et Ni, Te et I, Th et Pa. Le premier élément de chaque paire a une masse atomique quelque peu supérieure à celle du second élément, bien que la charge nucléaire y soit plus petite. Mendéléïev ne disposa pas K, Ar, Co, Ni, Te et I dans le tableau suivant l'ordre croissant de leurs masses atomiques. La formulation actuelle de la loi périodique a levé cette apparente incohérence *.

La loi périodique reflète la nature périodique de la dépendance fonctionnelle des propriétés des éléments vis-à-vis de la charge du noyau atomique. C'est l'aspect que prend cette dépendance pour un énorme nombre de caractéristiques variées des éléments. Les figures 24, *a* et *b* donnent les graphiques de variation des volumes atomiques ** en fonction des températures de fusion, tandis que la figure 24, *c* représente la courbe de variation des premiers potentiels d'ionisation avec le numéro atomique des éléments. Ces variations sont traduites par des courbes périodiques présentant une série de maximums et de minimums. Nombre d'autres propriétés (coefficient de compressibilité, coefficient de dilatation, température d'ébullition, propriétés magnétiques, énergie de dissociation, rayons ioniques, etc.), y compris les propriétés chimiques (en particulier les chaleurs de formation des composés, par exemple des oxydes), présentent une dépendance analogue.

La périodicité des propriétés peut se manifester de façon fort peu nette ou même ne pas s'observer du tout si dans l'étude des élé-

---

* Le premier élément de chacune de ces paires contient relativement beaucoup d'isotopes lourds. C'est ainsi que l'argon, constitué d'isotopes dont les nombres de masse sont 36, 38 et 40, renferme 99 % de $^{40}_{18}Ar$, tandis que le potassium, composé d'isotopes aux nombres de masse 39, 40 et 41 renferme 93 % de $^{39}_{19}K$ (pour le cobalt l'isotope stable connu est $^{59}_{27}Co$, tandis que dans le nickel, c'est l'isotope $^{58}_{28}Ni$ qui domine).

** On appelle *volume atomique* le volume occupé par l'atome-gramme de la substance. Il est égal au quotient du poids d'un atome-gramme par la densité.

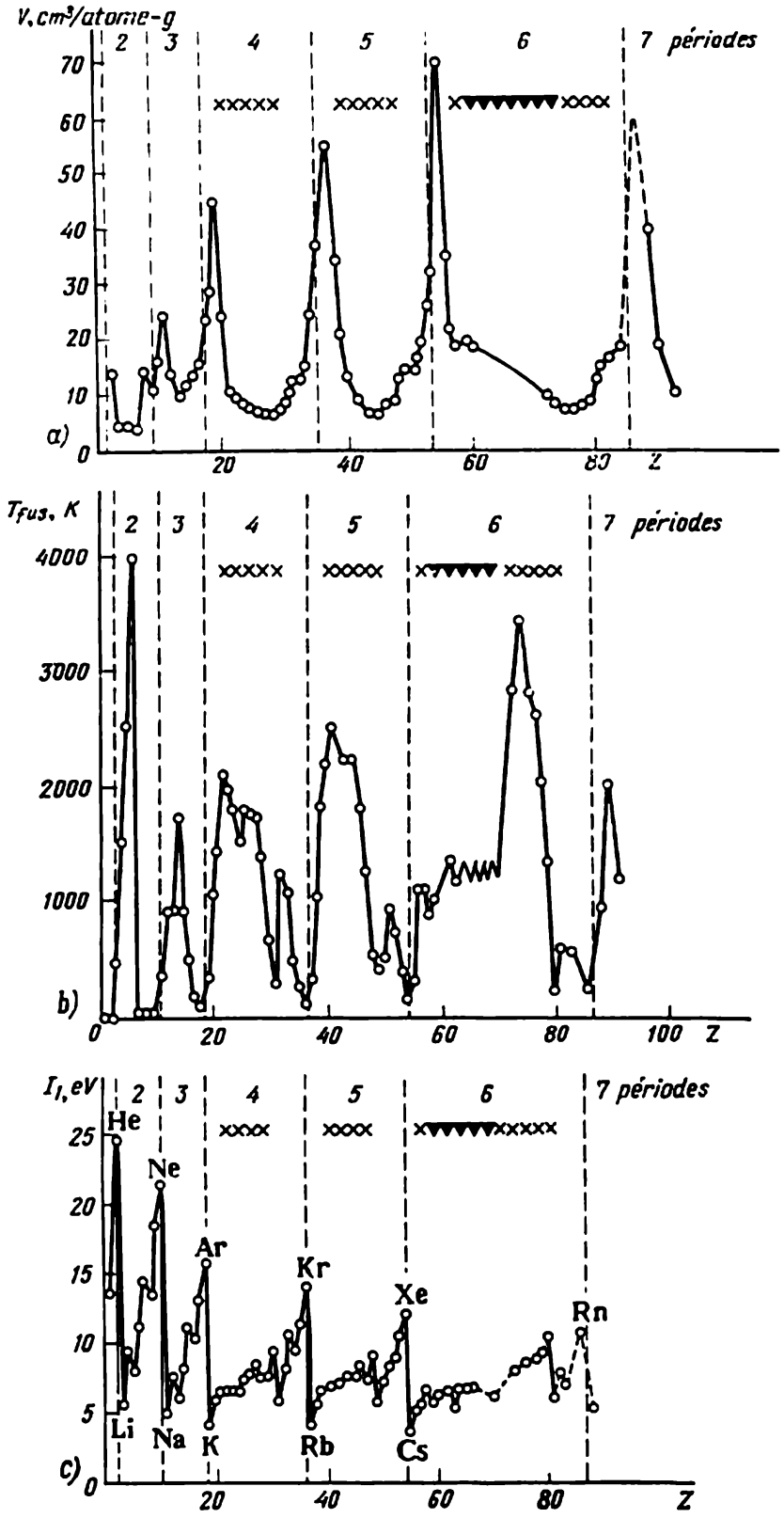


Fig. 24. Courbes de variation avec le numéro atomique de l'élément :
a — du volume atomique des corps simples; *b* — de la température du fusion; *c* — du premier potentiel d'ionisation. Le signe × indique les éléments des sous-groupes secondaires, le signe ▼ les lanthanides et les actinides

ments on ne se conforme pas à des conditions appropriées. C'est ainsi que nombre de propriétés physiques (température de fusion, densité, dureté, etc.) dépendent de la structure de la substance. On doit donc comparer les valeurs de ces propriétés pour des structures identiques, en particulier comparer les rayons atomiques au cas où l'environnement en atomes serait analogue. Il existe très peu de propriétés échappant à la dépendance périodique du nombre atomique.

A premier abord, on peut ranger parmi les propriétés non périodiques la chaleur spécifique des éléments. En effet, la chaleur atomique C, qui est le produit de la chaleur spécifique c (cal/g·degré)

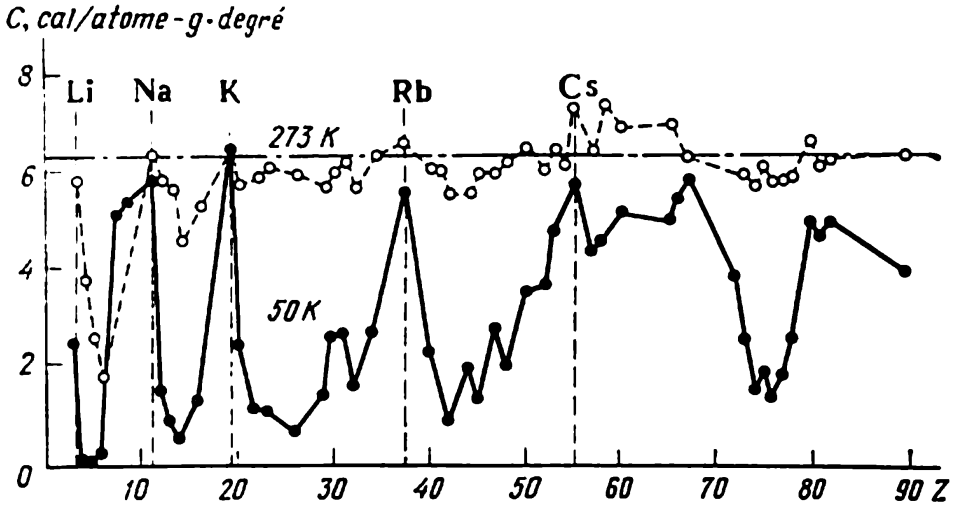


Fig. 25. Variation de la chaleur atomique de l'atome avec le nombre atomique de l'élément

par la masse atomique A, constitue selon la *loi de Petit et Dulong* une grandeur à peu près constante:

$$C = cA \approx 6{,}3. \qquad \text{(II.1)}$$

En son temps la loi de Petit et Dulong présentait un grand intérêt pour la détermination des valeurs correctes des masses atomiques. Cette loi postule qu'avec l'accroissement de la masse atomique la chaleur spécifique diminue doucement; cette propriété semble donc ne pas manifester de périodicité. L'exactitude de cette loi est illustrée sur la figure 25. Si l'on exclut, les éléments les plus légers, les points sur le graphique qui correspondent à 273 K se groupent effectivement autour d'une horizontale. Cependant, si les points pour 273 K sur le graphique $C = f(Z)$ se rassemblent autour de l'horizontale 6,3, la position des points pour 50 K témoigne d'une périodicité de la variation de la chaleur atomique. Aussi la courbe pour $t = 0$ °C sur la figure 25 traduit-elle non pas la nature approchée de

l'équation (II.1), mais plutôt la périodicité qui, avec l'élévation de la température, s'estompe (remarquer la disposition des points pour les métaux alcalins).

Parmi les propriétés ne présentant pas de périodicité on peut ranger la fréquence des raies du spectre de rayons X. Cette grandeur

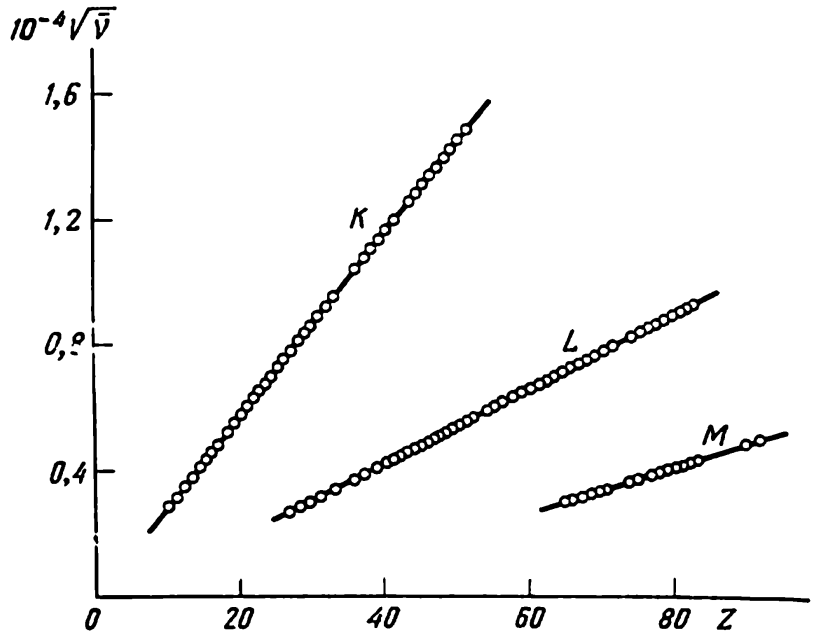


Fig. 26. Variation de $\sqrt{\bar{\nu}}$ pour les raies du spectre de rayons X avec le numéro atomique de l'élément

varie régulièrement avec l'accroissement du nombre atomique de l'élément en conformité avec l'équation

$$\sqrt{\bar{\nu}} = A(Z-b), \qquad \text{(II.2)}$$

où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde d'une raie déterminée (de la première, de la deuxième, etc.) de la série du spectre de rayons X ;

Z le nombre atomique de l'élément ;

A et b des constantes. La figure 26 justifie la validité de l'équation (II.2).

Cette loi a été établie expérimentalement en 1913 par le physicien anglais Henry Moseley. Les recherches de Moseley permirent de démontrer que la charge du noyau atomique est numériquement égale au nombre atomique de l'élément et confirmèrent ainsi l'exactitude de la disposition des éléments dans la classification périodique.

L'équation (II.2) peut être aisément déduite de façon théorique. Comme on le sait, le spectre de rayons X est conditionné par les transitions des électrons entre les couches internes de l'atome. Pour

les atomes et les ions à un seul électron le terme spectral s'exprime par la relation (I.7). Modifions cette relation en l'adaptant à un électron d'une des couches internes de l'atome. Les électrons situés à une distance plus grande du noyau que l'électron concerné exercent une faible influence sur l'énergie de ce dernier, car ils sont moins fortement liés au noyau ; on peut donc négliger leur action sur l'électron étudié. Quant aux électrons situés entre l'électron donné et le noyau, ils affaiblissent l'attraction exercée sur lui par le noyau. Cet effet peut, formellement, être assimilé à l'affaiblissement de l'action de la charge nucléaire sur l'électron de la grandeur b, appelée *constante d'écran* (ou *de blindage*). L'expression du terme spectral devient alors $T = R\,[(Z - b)^2/n^2]$. D'où on peut tirer le nombre d'onde :

$$\bar{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = (Z - b)^2 R\,[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)].$$

Si l'on étudie les transitions entre les mêmes niveaux énergétiques dans de différents atomes, on constate que la grandeur $R\,[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$ est constante ; désignons-la par A^2. On obtient alors l'équation $\bar{\nu} = A^2 (Z - b)^2$ identique à la formule de Moseley (II.2).

L'apparition des spectres de rayons X est en rapport avec les transitions des électrons situés près du noyau. Il semble que la loi de Moseley implique une absence de périodicité dans les propriétés des électrons internes. Mais l'équation (II.2) se vérifie du seul fait que, dans le cas considéré, elle ne traduit que la variation énergétique de l'électron de même jeu de valeurs des nombres quantiques avec l'accroissement du numéro atomique. A cette condition l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau augmentera régulièrement à mesure que s'accroît la charge nucléaire. Si, par contre, on envisage les hautes énergies d'ionisation, elles constitueront une fonction périodique de Z, car dans ce cas on aura affaire à des électrons possédant des choix différents de nombres quantiques.

La périodicité est donc un caractère propre à toute la couche électronique et non seulement à sa périphérie.

2. Structure du tableau périodique. En conformité avec la variation périodique des propriétés des éléments, le tableau de Mendéléïev comprend plusieurs *périodes*. Cette division est représentée schématiquement sur la figure 27, où sont indiqués les numéros atomiques du premier, de l'avant-dernier et du dernier élément de chaque période.

Trois périodes (1ère, 2e et 3e) sont *courtes* (à une seule ligne). La première ne comprend que 2 éléments, la deuxième et la troisième, 8 éléments chacune. Les autres périodes sont *longues*; dans la quatrième et la cinquième période il y a 18 éléments et dans la sixième, 32. La septième période est inachevée. Si l'on exclut la première période, chaque paire de périodes, respectivement la 2e et la 3e, la 4e et la 5e, la 6e et la 7e, sont construites sur le même modè-

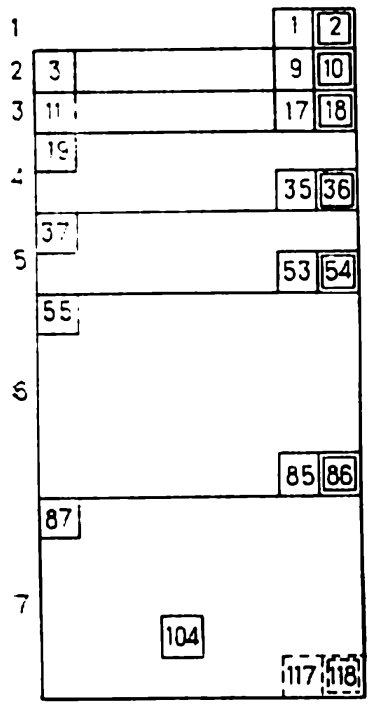


Fig. 27. Représentation schématique du tableau périodique des éléments de Mendéléïev

le, circonstance pouvant être confirmée par référencee à la figure 24.

Passons maintenant du schéma présenté du tableau périodique à l'étude détaillée de sa structure (se rapporter au feuillet de garde).

Chaque période (à l'exclusion de la première) débute par un métal type (respectivement Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) et s'achève avec un gaz rare (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) que précède un non-métal type (F, Cl, Br, I, At). Ces éléments sont justement indiqués sur la figure 27 (les numéros atomiques des gaz rares sont doublement encadrés). La transition de Li à F, de Na à Cl, etc., s'accompagne d'un affaiblissement progressif des propriétés intrinsèques des métaux et d'une accentuation des propriétés inhérentes aux non-métaux.

Le gaz rare est l'élément qui sépare le corps non métallique type d'une période donnée du métal type par lequel débute la période suivante. Dans la première période, outre l'hélium, on ne trouve qu'un élément, l'hydrogène ; on doit donc s'attendre à ce que l'hydrogène cumule les propriétés typiques des métaux et des corps non métalliques. On s'en convaincra plus loin.

La quatrième et la cinquième période (à deux lignes), à la différence de la deuxième et de la troisième période, contiennent des *décades intercalaires* : le deuxième élément de la 4e période (Ca) est suivi de 10 *éléments de transition* (décade Sc-Zn) à la suite desquels viennent les 6 éléments principaux restants de la période (Ga-Kr). La cinquième période est construite de façon analogue. Comme les éléments des décades intercalaires sont des métaux, les lignes paires des périodes 4 et 5 ne contiennent que des corps métalliques. La présence dans ces deux périodes entre le métal type et le corps non métallique type (respectivement entre K et Br, Rb et I) de 15 éléments au lieu de 5 placés dans les périodes courtes conduit à ce que dans les périodes 4 et 5 les éléments voisins diffèrent moins l'un de l'autre que dans les périodes 2 et 3. Comme on le verra, ceci s'explique par le fait que dans la suite Mg-Cl le nombre d'électrons périphériques n'est pas le même, tandis que dans les suites Sc-Zn et Y-Cd il est, à une exception près, identique (deux électrons *s* périphériques).

Les deux périodes suivantes se caractérisent par la présence d'une double insertion. Le deuxième élément de la sixième période (Ba)

doit être suivi de la décade intercalaire (éléments de transition La-Hg), mais après le premier élément de transition (La) on voit s'insérer de plus 14 éléments (Ce-Lu). Après Lu continue et s'achève la décade insérée (Hf-Hg), puis viennent prendre leurs places les 6 éléments principaux restants de la sixième période (Tl-Rn). La septième période inachevée se construit de façon analogue. La seconde insertion ne contient également que des métaux dont la similitude est plus grande que celle des éléments de la décade intercalaire (une confirmation explicite nous en est fournie par la figure 24), particularité permettant de disposer par convention les 14 éléments dans une même case (avec La et Ac respectivement). Cela rendrait les périodes 6 et 7 bilignes, c'est-à-dire en ferait des périodes semblables à la 4e et la 5e. La ressemblance de ces éléments avec La et Ac respectivement explique aussi leurs appellations: *lanthanides* (Ce-Lu) et *actinides* (Th-Lr). La différence existant entre les propriétés des uns et des autres se trouve en liaison avec certaines variantes dans les niveaux énergétiques $(n - 1)\ d$ et $(n - 2)\ f$.

Bien que l'accroissement de ressemblance entre les éléments voisins avec le passage de la période à 8 éléments à la période à 18 éléments et de cette dernière à celles à 32 éléments soit essentiellement inhérent à la partie centrale de la période, il est également caractéristique de la période tout entière. Alors que la ressemblance entre C et N est presque absente, entre Pb et Bi elle est assez importante.

La distribution des éléments par périodes aboutit à une disposition en colonnes verticales groupant des familles d'éléments semblables dénommées *groupes*. La présence des décades intercalaires dans les périodes 4, 5, 6 et 7 et de l'insertion de 14 éléments dans les deux dernières périodes engendre la formation de trois espèces de *sous-groupes*.

Les *sous-groupes principaux* (ou *fondamentaux*) sont constitués d'élements de chaque période. Ces sous-groupes sont les plus longs. Ils débutent par les éléments de la deuxième période. Les sous-groupes principaux sont les sous-groupes de Li, Be, B, C, N, O, F et He.

Les éléments de décades intercalaires forment les *premiers sous-groupes secondaires*. Ils sont plus courts que les sous-groupes principaux et commencent à partir de la quatrième période. Ils sont au nombre de 10 en conformité avec le nombre d'éléments de transition. Ce sont les sous-groupes de Cu, Zn, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Les éléments des 7 premiers de ces sous-groupes sont rassemblés avec les éléments des 7 sous-groupes principaux en groupes. Les symboles des éléments entrant dans les sous-groupes principaux et secondaires sont décalés l'un par rapport à l'autre dans le tableau (se rapporter au feuillet de garde); on souligne ainsi leur différence.

Les plus courts sont les *seconds sous-groupes secondaires* composés de lanthanides et d'actinides. Chaque sous-groupe comprend 2 éléments: un lanthanide et un actinide. Ils commencent à partir de la

sixième période. Ces sous-groupes sont au nombre de 14. Ils appartiennent tous au IIIe groupe. Le IIIe groupe occupe donc une place à part : il comprend, outre 5 éléments du sous-groupe principal et 4 éléments du premier sous-groupe secondaire, 28 éléments des seconds sous-groupes secondaires. C'est le groupe le plus nombreux, il comprend 37 éléments.

Dans les limites de chaque groupe les propriétés des éléments des sous-groupes principaux et des premiers sous-groupes secondaires ne coïncident pas, toutefois les différences varient de groupe en groupe. Etant importantes dans le premier groupe, elles s'affaiblissent ensuite pour devenir de nouveau très appréciables dans le VIIe groupe. C'est ainsi que si dans le sous-groupe du cuivre entrent des métaux peu actifs (Cu, Ag, Au) qui diffèrent fortement des métaux actifs du sous-groupe du lithium (en particulier de K, Rb, Cs), les éléments du IIIe groupe ont des propriétés relativement voisines, tandis que les éléments du sous-groupe de Mn se différencient for-

Tableau 5

Tableau périodique des éléments de Mendéléïev (à périodes longues, 1e variante)

														VII A	VIII A	Périodes		
I A	II A											III A	IV A	V A	VI A	1 H	2 He	1
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku	105														7
s		*d*										*p*						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
f													

Tableau 6

Tableau périodique des éléments de Mendéléïev (à périodes longues, 2e variante)

| | | |

tement des halogènes. Cependant, tout en soulignant le degré de différence, il est nécessaire de tenir compte des traits de ressemblance entre tous les éléments d'un groupe donné, phénomène discuté en détail dans le cours de chimie inorganique.

Il existe plusieurs variantes de classification périodique des éléments. Dans les *Tableaux 5* et *6* on donne deux variantes de tableau à périodes longues. Avec la variante courte décrite plus haut ce sont les formes de présentation les plus courantes.

Dans la première de ces variantes les éléments des premiers sous-groupes secondaires sont placés séparément, sous forme de dix colonnes verticales entre les sous-groupes du béryllium (IIA) et du bore (IIIA), tandis que les seconds sous-groupes secondaires (lanthanides et actinides) sont disposés hors du tableau et représentés par deux lignes horizontales. Dans la seconde variante, à la différence de la première, les lanthanides et les actinides sont insérés dans le tableau et disposés sous forme de 14 colonnes verticales entre les sous-groupes du scandium (IIIB) et du titane (IVB). Dans la suite de l'exposé on utilisera la variante de tableau à périodes courtes.

3. Prédiction des propriétés des substances à l'aide de la loi périodique. La loi périodique de Mendéléïev permet de déterminer les propriétés inconnues des éléments et des composés chimiques. Ces prévisions ont été faites pour la première fois par Mendéléïev lui-même ; il calcula les propriétés des éléments encore non découverts. Ces prévisions de Mendéléïev se sont, comme on le sait, confirmées pleinement. On ne connaît pas dans l'histoire de la science de la nature d'autres exemples de prévision si étendue qui par la suite aurait reçu une confirmation aussi éclatante.

Pour la prévision des propriétés des éléments et de leurs combinaisons Mendéléïev utilisa le procédé suivant : il recherchait les propriétés inconnues en prenant la *moyenne arithmétique des propriétés* d'éléments voisins dans le tableau périodique, se disposant à droite et à gauche comme au-dessus et au-dessous. Ce procédé peut être appelé *méthode de Mendéléïev.*

Ainsi, par exemple, les voisins de droite et de gauche du sélénium sont l'arsenic et le brome, qui constituent des hydrures H_3As et HBr. Il est évident que le sélénium peut former le composé H_2Se dont les propriétés (points de fusion et d'ébullition, solubilité dans l'eau, densité à l'état liquide et solide, etc.) se rapprocheront de la moyenne arithmétique des propriétés correspondantes de H_3As et de HBr. De même, il est possible de déterminer les propriétés de H_2Se en recherchant la moyenne des propriétés des composés analogues d'éléments se disposant dans le tableau périodique au-dessus et au-dessous du sélénium, le soufre et le tellure, c'est-à-dire de H_2S et de H_2Te. Vraisemblablement, le résultat s'avérerait le plus exact si l'on calculait les propriétés de H_2Se en recherchant

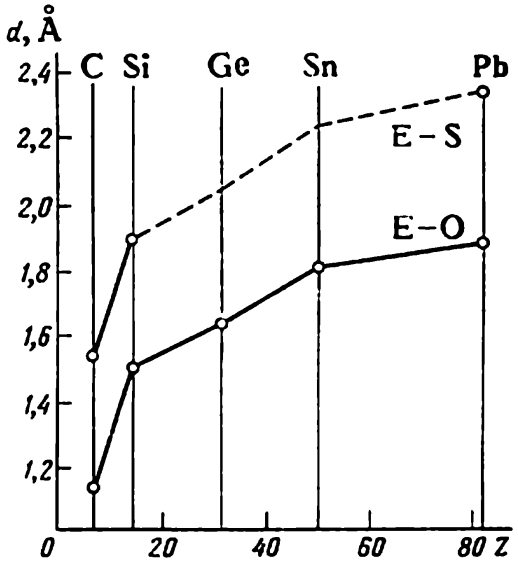


Fig. 28. Variation des distances E—S et E—O avec le numéro atomique de l'élément

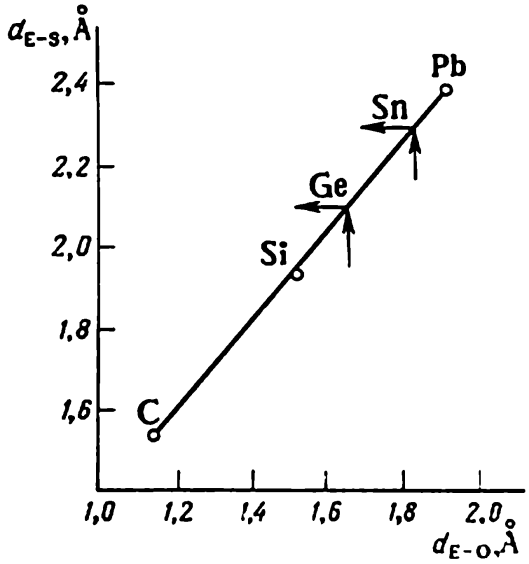


Fig. 29. Interrelation des distances interatomiques E—O et E—S

la moyenne des propriétés des quatre composés: H_3As, HBr, H_2S et H_2Te. Cette méthode est largement appliquée actuellement pour évaluer les valeurs des propriétés des substances inconnues.

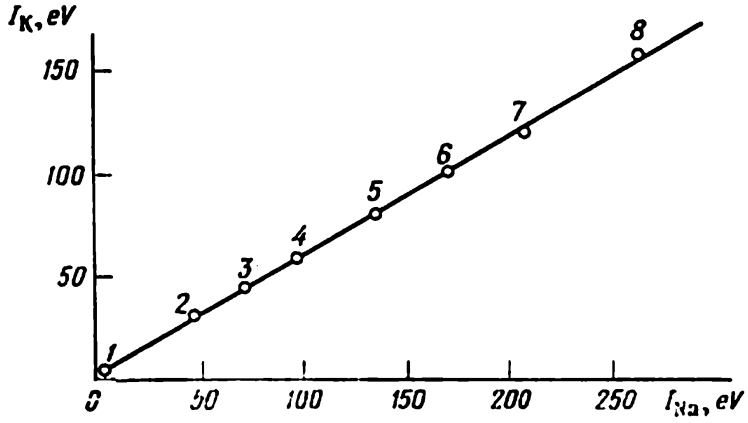


Fig. 30. Interrelation des énergies d'ionisation du sodium et du potassium

Toutefois, il est possible d'utiliser d'autres modes d'application de la loi périodique à des fins de détermination de constantes physico-chimiques inconnues. Il est opportun de s'arrêter ici sur l'utilisation de la loi périodique dans les *méthodes de calcul comparatif* développées dans les recherches de Mikhaïl Karapétiantz.

Dans ces méthodes comme dans celle de Mendéléïev les constantes physico-chimiques sont obtenues par confrontation des grandeurs connues. Voyons deux exemples d'utilisation de la loi pério-

dique dans la méthode appelée *première méthode de calcul comparatif* (il y a six méthodes).

Sur la figure 28 les distances entre les atomes de soufre et les atomes associés d'éléments du IVe groupe C, Si et Pb sont portées pour CS_2, SiS_2 et PbS_2 gazeux en fonction des numéros atomiques des éléments. Comme on le voit, il y existe une relation de nature complexe permettant de déterminer les distances Ge-S et Sn-S. Une dépendance complexe s'observe également pour les distances E-O (E étant l'atome d'élément) dans les composés CO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2 et PbO_2. Or, si l'on confronte, comme cela est réalisé sur la figure 29, les distances E-S avec les distances E-O, les points se rangent régulièrement sur une droite, ce qui permet de trouver les valeurs inconnues des distances Ge-S et Sn-S.

Sur la figure 30 on a confronté les énergies d'ionisation des atomes de sodium et de potassium. Ces confrontations peuvent être utilisées pour la détermination de valeurs inconnues de I.

Comme on le voit, dans les deux cas examinés on procède à la comparaison des propriétés de *substances apparentées*. La loi périodique indique les sujets convenant à ces confrontations parmi les substances inorganiques (v. également fig. 35, 37, 51, 52, etc.).

CHAPITRE PREMIER

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE ET STRUCTURE DES ATOMES D'ÉLÉMENTS

1. Remplissage des couches et des sous-couches électroniques. Examinons la liaison existant entre la structure électronique des atomes et la place des éléments dans la classification périodique. La structure électronique des atomes est figurée au *Tableau 7*.

La première place dans le tableau périodique occupe l'hydrogène. La valeur minimale de l'énergie de son unique électron correspond à la couche K ($n = 1$), c'est-à-dire à l'état $1s$. L'hélium possède deux électrons ($1s^2$) à spins opposés.

A partir du lithium commence à se former la couche L ($n = 2$), car l'occupation par le troisième électron de la première couche contredirait le principe d'exclusion de Pauli. Le remplissage de la seconde couche s'achève avec le néon, ses sous-couches s et p sont également remplies. Du sodium à l'argon la troisième couche se remplit de façon semblable à la deuxième.

Bien que dans la troisième couche toute la sous-couche d (10 vacances) reste encore libre, le potassium et le calcium qui suivent l'argon commencent à compléter leur 4e couche, et c'est seulement avec le scandium que recommence l'occupation de la troisième couche (formation de la sous-couche d). Ce remplissage se termine avec le cuivre. L'édification de la sous-couche d dans la décade Sc-Zn s'effectue de façon irrégulière: pour les atomes Cr et Cu on observe une transition de l'électron périphérique s sur la sous-couche antérieure d. Les états $3d$ et $4s$ dans la décade Sc-Zn possèdent des énergies proches et l'adjonction d'électrons peut entraîner une modification de la position réciproque de ces niveaux. La transition de l'électron dans l'atome de chrome aboutit au demi-remplissage de la sous-couche d (configuration d^5), tandis que pour le cuivre cette transition détermine sa saturation en électrons (configuration d^{10}). Une irrégularité analogue dans le remplissage des sous-couches d et f s'observe pour les périodes suivantes (*Tableau 7*).

Après le zinc, jusqu'au krypton, continue le remplissage de la 4e couche (sous-couche $4p$). Donc, la période à 2 éléments et les deux périodes à 8 éléments sont suivies d'une longue période comprenant 18 éléments.

Tableau 7

Structure électronique d'atomes des éléments à l'état normal

[ ] *couche électronique remplie*
* *éléments de transition*
▼ *lanthanides et actinides*

1	H	1s			
2	He	$1s^2$		1e période	
3	Li	K	2s		2e période
4	Be	K	$2s^2$		
5	B	K	„ 2p		
6	C	K	„ $2p^2$		
7	N	K	„ $2p^3$		
8	O	K	„ $2p^4$		
9	F	K	„ $2p^5$		
10	Ne	K	$2s^2 2p^6$		
11	Na	K L	3s		3e période
12	Mg	K L	$3s^2$		
13	Al	K L	„ 3p		
14	Si	K L	„ $3p^2$		
15	P	K L	„ $3p^3$		
16	S	K L	„ $3p^4$		
17	Cl	K L	„ $3p^5$		
18	Ar	K L	„ $3p^6$		
19	K	K L	„ „	4s	4e période
20	Ca	K L	„ „	$4s^2$	
*21	Sc	K L	„ „ 3d	„	
*22	Ti	K L	„ „ $3d^2$	„	
*23	V	K L	„ „ $3d^3$	„	
*24	Cr	K L	„ „ $3d^5$	4s	
*25	Mn	K L	„ „ $3d^5$	$4s^2$	

Suite

*26	Fe	K	L	$3s^2 3p^6 3d^6$	$4s^2$		
*27	Co	K	L	" " $3d^7$	"		
*28	Ni	K	L	" " $3d^8$	"		
*29	Cu	K	L	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s$	4e période	
*30	Zn	K	L	M	$4s^2$		
31	Ga	K	L	M	" $4p$		
32	Ge	K	L	M	" $4p^2$		
33	As	K	L	M	" $4p^3$		
34	Se	K	L	M	" $4p^4$		
35	Br	K	L	M	" $4p^5$		
36	Kr	K	L	M	" $4p^6$		
37	Rb	K	L	M	" "	$5s$	
38	Sr	K	L	M	" "	$5s^2$	
*39	Y	K	L	M	" " $4d$	"	
*40	Zr	K	L	M	" " $4d^2$	"	
*41	Nb	K	L	M	" " $4d^4$	$5s$	
*42	Mo	K	L	M	" " $4d^5$	$5s$	
*43	Tc	K	L	M	" " $4d^5$	$5s^2$	
*44	Ru	K	L	M	" " $4d^7$	$5s$	5e période
*45	Rh	K	L	M	" " $4d^8$	$5s$	
*46	Pd	K	L	M	" " $4d^{10}$		
*47	Ag	K	L	M	" " "	$5s$	
*48	Cd	K	L	M	" " "	$5s^2$	
49	In	K	L	M	" " "	" $5p$	
50	Sn	K	L	M	" " "	" $5p^2$	
51	Sb	K	L	M	" " "	" $5p^3$	
52	Te	K	L	M	" " "	" $5p^4$	
53	I	K	L	M	" " "	" $5p^5$	
54	Xe	K	L	M	" " "	" $5p^6$	

Suite

55		Cs	K	L	M	$4s^2 4p^6 4d^{10}$		$5s^2 5p^6$	$6s$	
56		Ba	K	L	M	" " "		" "	$6s^2$	
	*57	La	K	L	M	" " "		" " $5d$	"	
	▼58	Ce	K	L	M	" " "	$4f$	" " "	"	
	▼59	Pr	K	L	M	" " "	$4f^3$	" "	"	
	▼60	Nd	K	L	M	" " "	$4f^4$	" "	"	
	▼61	Pm	K	L	M	" " "	$4f^5$	" "	"	
	▼62	Sm	K	L	M	" " "	$4f^6$	" "	"	
	▼63	Eu	K	L	M	" " "	$4f^7$	" "	"	
	▼64	Gd	K	L	M	" " "	$4f^7$	" " $5d$	"	
	▼65	Tb	K	L	M	" " "	$4f^9$	" "	"	
	▼66	Dy	K	L	M	" " "	$4f^{10}$	" "	"	
	▼67	Ho	K	L	M	" " "	$4f^{11}$	" "	"	
	▼68	Er	K	L	M	" " "	$4f^{12}$	" "	"	
	▼69	Tm	K	L	M	" " "	$4f^{13}$	" "	"	
	▼70	Yb	K	L	M	" " "	$4f^{14}$	" "	"	
	▼71	Lu	K	L	M	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$		" " $5d$	"	6e période
	*72	Hf	K	L	M	N		" " $5d^2$	"	
	*73	Ta	K	L	M	N		" " $5d^3$	"	
	*74	W	K	L	M	N		" " $5d^4$	"	
	*75	Re	K	L	M	N		" " $5d^5$	"	
	*76	Os	K	L	M	N		" " $5d^6$	"	
	*77	Ir	K	L	M	N		" " $5d^7$	"	
	*78	Pt	K	L	M	N		" " $5d^9$	$6s$	
	*79	Au	K	L	M	N		" " $5d^{10}$	$6s$	
	*80	Hg	K	L	M	N		" " "	$6s^2$	
81		Tl	K	L	M	N		" " "	" $6p$	
82		Pb	K	L	M	N		" " "	" $6p^2$	
83		Bi	K	L	M	N		" " "	" $6p^3$	
84		Po	K	L	M	N		" " "	" $6p^4$	
85		At	K	L	M	N		" " "	" $6p^5$	
86		Rn	K	L	M	N		" " "	" $6p^6$	

Suite

87	Fr	K	L	M	N	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^6$	$7s$	
88	Ra	K	L	M	N	"	"	"	"	"	$7s^2$	
*89	Ac	K	L	M	N	"	"	"	"	"	$6d$	"
▼90	Th	K	L	M	N	"	"	"	"	"	$6d^2$	"
▼91	Pa	K	L	M	N	"	"	" $5f^2$	"	"	$6d$	"
▼92	U	K	L	M	N	"	"	" $5f^3$	"	"	$6d$	"
▼93	Np	K	L	M	N	"	"	" $5f^4$	"	"	"	"
▼94	Pu	K	L	M	N	"	"	" $5f^6$	"	"	"	
▼95	Am	K	L	M	N	"	"	" $5f^7$	"	"	"	
▼96	Cm	K	L	M	N	"	"	" $5f^7$	"	"	$6d$	"
▼97	Bk	K	L	M	N	"	"	" $5f^8$	"	"	"	"
▼98	Cf	K	L	M	N	"	"	" $5f^{10}$	"	"	"	
▼99	Es	K	L	M	N	"	"	" $5f^{11}$	"	"	"	
▼100	Fm	K	L	M	N	"	"	" $5f^{12}$	"	"	"	
▼101	Md	K	L	M	N	"	"	" $5f^{13}$	"	"	"	
▼102	No	K	L	M	N	"	"	" $5f^{14}$	"	"	"	
▼103	Lr	K	L	M	N	"	"	"	"	"	$6d$	"
*104	Ku	K	L	M	N	"	"	"	"	"	$6d^2$	"

7e période

Le remplissage des sous-couches électroniques pour les 18 éléments suivants (Rb-Xe) s'effectue de façon analogue au peuplement des sous-couches de 18 éléments déjà examinés de la quatrième période (K-Kr): après Rb ($5s$) et Sr ($5s^2$), tout au long de la décade Y ($4d$)-Cd ($4d^{10}$) on voit se peupler, avec plusieurs transitions, la sous-couche $4d$; ensuite, la succession de remplissage est rompue, les électrons occupant la sous-couche p de la 5e couche, bien que toute la sous-couche $4f$ soit libre.

L'édification subséquente s'accompagne de deux dérogations à la succession de remplissage au sein d'une même période: bien que Cs ($6s$) et Ba ($6s^2$) soient suivis de La ($5d$), le remplissage par des électrons de la couche encore non saturée s'achève temporairement sur cet élément. Ensuite se remplit la sous-couche $4f$, c'est-à-dire que de Ce ($4f^2$) à Lu ($4f^{14}$) s'effectue l'édification par des électrons de la 4e couche inachevée, plus profonde. Après le lutétium, de Hf ($5d^2$) à Au ($5d^{10}$), s'achève le remplissage de la sous-couche $5d$, tandis qu'à partir de Hg jusqu'à Rn reprend le peuplement de la sixième couche. Ainsi finit la sixième période comprenant 32 éléments.

La septième période est analogue à la sixième : à la suite des éléments 7*s* (Fr, Ra) vient la décade intercalaire Ac (6*d*) qui est interrompue par l'insertion de la série de 14 actinides, de Th à Lr ($5f^{14}$). Après cette série reprend l'édification de la décade intercalaire. On a reconnu ici le kourtchatovium ($Z = 104$) et obtenu des données permettant de prévoir la découverte des éléments aux nombres atomiques 105, 106 et 107. La septième période n'est donc pas encore achevée *.

La succession de remplissage des sous-couches est représentée sur la figure 31.

La dérogation à la succession de remplissage des sous-couches électroniques (une fois dans les périodes 4 et 5 et deux fois dans

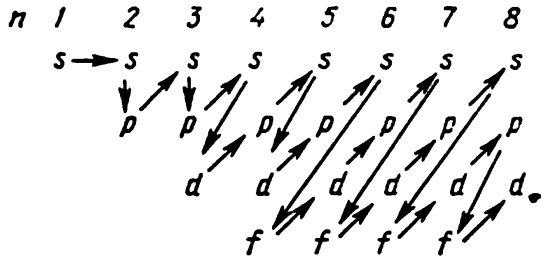


Fig. 31. Succession de remplissage des sous-couches électroniques

les périodes 6 et 7) s'explique par le fait que cette omission temporaire des sous-couches correspondantes s'avère énergétiquement plus rentable. C'est ainsi que la séquence $3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ (au lieu de $3p^6 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4s^2$), conditionnée par le fait qu'à l'adjonction d'un nouveau électron à la troisième couche, où les électrons sont déjà au nombre de 8, s'oppose la répulsion importante émanant de ces derniers. L'accroissement de la charge nucléaire, par contre, rend énergétiquement rentable le remplissage par les électrons de sous-couches omises, l'influence perturbatrice des électrons étant ainsi compensée. Avec l'accroissement de la charge nucléaire augmente également le degré de blindage du noyau par les électrons. Aussi la perturbation embrasse-t-elle un plus grand nombre de couches, la charge apparente du noyau devenant moindre et les électrons sui-

* Le problème de l'achèvement de cette période est lié à celui de la limite de synthèse supérieure des éléments. On doit prendre en compte nombre de circonstances : la durée de vie de nouveaux éléments doit dépasser celle des transformations nucléaires (la durée de ces dernières est de l'ordre de 10^{-20} s) ; avec l'accroissement du numéro atomique les dimensions des sous-couches électroniques diminuent et, pour $Z \approx 137$, le rayon de la première sous-couche doit devenir si réduit que son électron est immédiatement absorbé par le noyau. Les calculs montrent que les noyaux au numéro atomique supérieur à 114-116 doivent subir une prompte désintégration spontanée (fission spontanée). Il est vrai que ces derniers temps, on émet l'hypothèse de l'existence de domaines de stabilité pour des noyaux très lourds à neutrons excédentaires.

vants repoussant plus fortement les électrons précédents. Les transitions des électrons sur les sous-couches électroniques plus basses sont également énergétiquement rentables pour Cr, Nb et autres éléments (*Tableau 7*).

Il faut également tenir compte de ce que l'énergie des électrons de chaque sous-couche dépend non seulement de son numéro, mais aussi de la charge du noyau, autrement dit, l'énergie du niveau concerné varie d'un atome à l'autre. Cette dépendance est montrée sur la figure 32 où l'on a porté sur l'axe des abscisses (dans l'échelle logarithmique) le numéro atomique de l'élément et sur l'axe des ordonnées (également dans l'échelle logarithmique), la racine carrée de l'énergie de l'électron (avec le signe opposé) *. L'aspect de la courbe marquant la diminution de l'énergie avec chaque niveau est dû à l'accroissement de la charge des noyaux. Le brusque fléchissement des courbes *d* est dû à l'apparition des éléments de transition (hachure au-dessus de l'axe des abscisses), tandis qu'une chute encore plus accentuée des courbes *f* traduit l'apparition des lanthanides (hachure croisée au-dessus de l'axe des abscisses) et des actinides.

Une règle simple permettant de décrire les structures des atomes (sous forme générale, sans tenir compte de « trous » dus aux transitions électroniques) a été trouvée par Kletchkovski : *le remplissage des sous-couches électroniques dans les atomes s'effectue dans l'ordre de l'accroissement de la somme des nombres quantiques $n + l$, en cas d'égalité de cette somme pour deux sous-couches la sous-couche qui s'édifie la première est celle pour laquelle n a la plus petite valeur.*

Bref, chaque élément suivant dans la classification périodique diffère de l'élément précédent par le gain d'un électron supplémentaire. Cet électron soit marque le début d'une nouvelle couche (Li, Na, . . .), soit remplit la couche externe préexistante (Be, Mg, . . .), soit s'ajoute à la couche interne antérieurement formée (Sc, Ti, . . .).

Donc, les principales particularités de l'édification des couches et des sous-couches électroniques des atomes dans la classification périodique des éléments sont :

1° le début d'une période coïncide avec la formation d'une nouvelle couche électronique. La période est une suite ordonnée d'éléments dont les atomes se différencient par le nombre d'électrons de leur couche périphérique. Chaque période s'achève avec un gaz rare. La couche périphérique des gaz nobles (l'hélium excepté) est composée de 8 électrons, situation marquée par la notation symbolique ns^2np^6 ($n > 1$) ;

2° le mode d'édification des sous-couches électroniques est différent pour les éléments des sous-groupes principaux et secondaires. Dans tous les éléments des sous-groupes principaux on voit se remplir

* L'utilisation de l'échelle logarithmique permet de ranger, sur un segment relativement petit, un intervalle important de valeurs de l'argument et de la fonction.

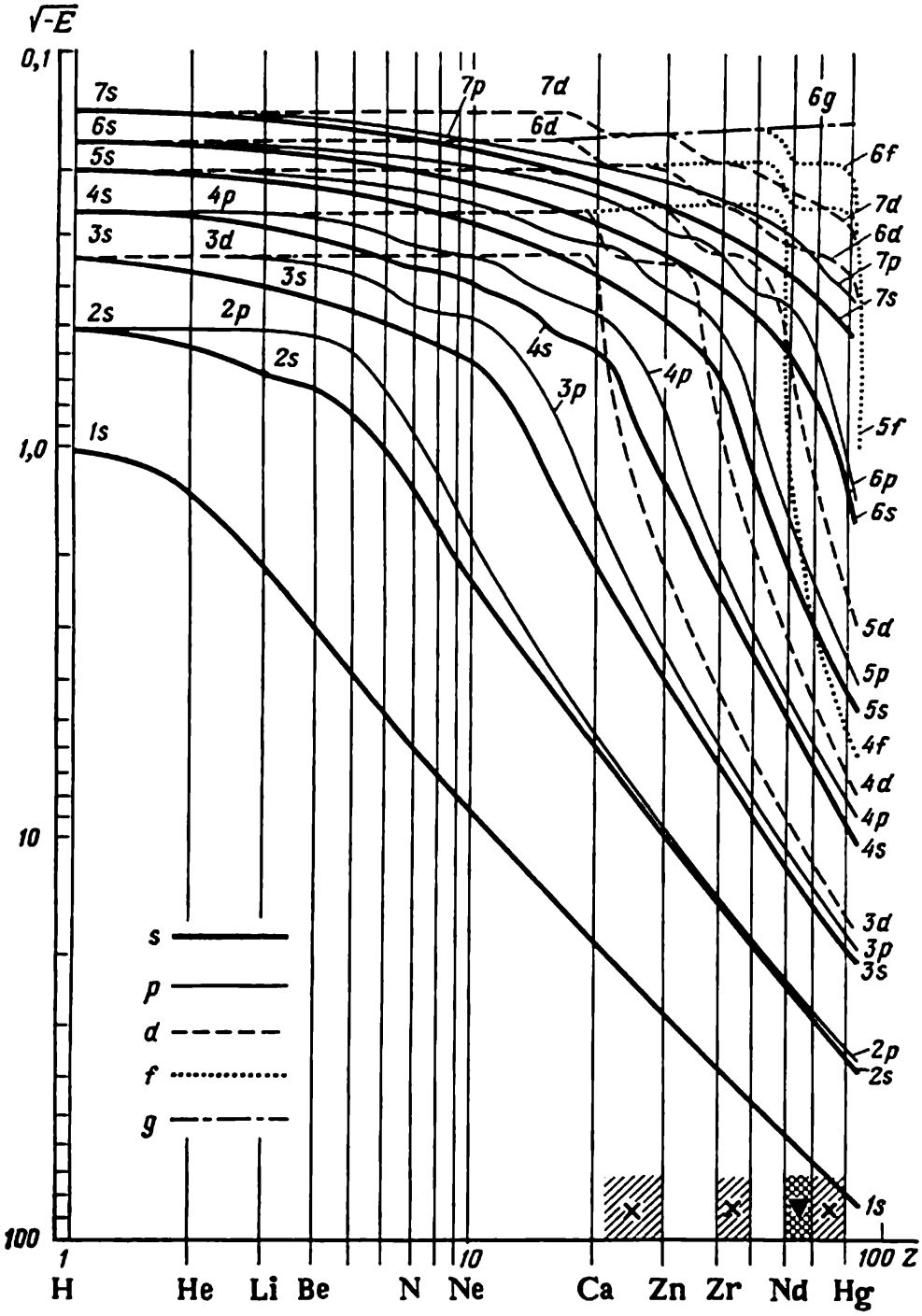


Fig. 32. Variation de l'énergie des électrons dans les différentes couches et sous-couches avec le numéro atomique de l'élément

L'unité d'énergie est prise égale à 13,6 eV (énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène non excité)

soit les sous-couches externes *ns* (Ier-IIe groupes), ces éléments étant appelés *éléments s*, soit les sous-couches externes *np* (IIIe-VIIIe groupes), ces éléments sont dénommés *éléments p*. Pour les éléments des premiers sous-groupes secondaires (à l'exception de Mn, Zn, Tc, Ag, Cd et Hg) le remplissage s'effectue dans les sous-couches internes $(n - 1)\,d$. Les éléments des sous-groupes secondaires composent les décades intercalaires: 21(Sc)-30(Zn); 39(Y)-48(Cd); 57(La), 72(Hf)-80(Hg); le début de la quatrième décade intercalaire 89(Ac) est dans la 7e période inachevée. Les éléments de ces décades sont appelés *éléments d*;

3° dans les seconds sous-groupes secondaires — les lanthanides 58(Ce)-71(Lu) et les actinides 90(Th)-103(Lr) — on assiste au remplissage des sous-couches $(n - 2)\,f$, respectivement les sous-couches $4f$ et $5f$. Aussi ces éléments sont-ils appelés *éléments f*.

Des particularités mentionnées de la structure électronique s'ensuivent les principales lois, énumérées ci-dessous, des variations de propriétés des éléments du tableau périodique.

Pour se représenter de façon claire ces lois, on doit tenir compte de ce que la variation d'énergie des électrons périphériques déterminant les propriétés chimiques de l'élément, diminue avec l'accroissement de *n* au cours du passage d'une couche à la suivante (v. fig. 32).

1° Les éléments de la première période, l'hydrogène et l'hélium, dont les atomes ne contiennent des électrons que dans la première couche, sont des corps exceptionnels par plusieurs de leurs propriétés; certaines de ces propriétés ne se rencontrent dans aucun autre élément (propriétés de l'ion H^+, de He liquide, etc.).

2° Les éléments de la deuxième période dont les atomes se caractérisent par le remplissage de la deuxième couche électronique, diffèrent fortement de tous les autres éléments. Ceci résulte du fait que l'énergie des électrons de la deuxième couche est beaucoup inférieure à l'énergie des électrons des couches suivantes (v. fig. 32) ainsi que de la circonstance que la deuxième couche ne peut englober plus de 8 électrons.

3° Les éléments des décades intercalaires dans les atomes desquels s'effectue le remplissage des sous-couches internes *d*, diffèrent beaucoup moins l'un de l'autre (dans la période concernée) que les éléments des sous-groupes principaux où les électrons se placent sur les couches externes.

4° Les différences entre les propriétés des lanthanides dans les atomes où s'édifie la sous-couche *f*, qui appartient à la troisième couche en comptant de la périphérie, sont insignifiantes *.

Les différences entre les nombreuses propriétés des actinides sont également insignifiantes dans les atomes où se remplit la sous-

* C'est pourquoi la séparation des composés de ces éléments est une opération technologique fort complexe.

couche *f*, qui appartient à la troisième couche à partir de la périphérie. Cependant, les différences dans les propriétés des actinides sont plus sensibles que pour les lanthanides, car la sous-couche 5*f* édifiée dans leurs atomes est plus éloignée du noyau que la sous-couche 4*f* des lanthanides, c'est-à-dire qu'elle est «plus externe» que dans les lanthanides. Par conséquent, la différence entre les énergies des électrons dans les sous-couches 5*f* et 6*d* des atomes d'actinides devient minime (v. fig. 32); elle est beaucoup plus faible que celle existant entre les sous-couches 4*f* et 5*d* des lanthanides. Aussi l'adjonction d'électrons à la sous-couche 5*f* des actinides entraîne-t-elle une variation de propriétés presque identique à l'addition d'électrons *d* dans les séries des éléments de transition.

2. Règles de variation des énergies d'ionisation. L'énergie d'ionisation est une caractéristique fort importante des atomes. Comme on le verra plus loin, elle prédétermine dans une large mesure la nature et la solidité de la liaison chimique. Les propriétés réductrices des atomes dépendent également de l'énergie d'ionisation, car plus le potentiel d'ionisation est faible, plus ils cèdent facilement l'électron.

La relation entre les premiers potentiels d'ionisation et le nombre atomique est visualisée sur la figure 24, *c*. On a indiqué plus haut que le potentiel d'ionisation constitue une propriété qui varie périodiquement. Il s'agit maintenant d'analyser cette dépendance plus en détail.

L'énergie d'ionisation est égale en valeur mais est de signe opposé à l'énergie de l'électron le plus faiblement lié dans l'atome (ou l'ion) à l'état fondamental. Aussi faut-il étudier plus en détail qu'il n'a été fait lors de l'établissement des lois régissant le potentiel d'ionisation, les facteurs déterminant l'énergie des électrons dans les atomes.

Si, outre l'électron étudié, il n'existait pas d'autres électrons dans l'atome, l'énergie de cet électron, en vertu de l'équation (I.73), ne dépendrait que de la charge du noyau Z et du nombre quantique principal n. Plus Z est grande et n petit, plus bas se situe le niveau énergétique dans le système à un électron et plus solidement l'électron est lié au noyau. La présence d'autres électrons dans l'atome, en plus de l'électron étudié, introduit d'importants changements dans cette relation simple. L'interprétation des principaux aléas de l'influence de ces électrons peut être réalisée au moyen de deux notions mutuellement liées: celle de blindage de la charge du noyau et celle de pénétration des électrons vers le noyau.

L'*effet de blindage* ou *effet d'écran* consiste dans la diminution de l'action sur l'électron de la charge positive du noyau par suite de la présence d'autres électrons entre l'électron concerné et le noyau. Cet effet peut être pris en compte quantitativement par l'introduction

d'une constante de blindage. L'introduction de la notion de blindage est un procédé conventionnel permettant de tenir compte de la répulsion réciproque des électrons. Vraisemblablement, l'effet d'écran s'accroît avec l'augmentation du nombre de couches électroniques entourant le noyau.

L'*effet de pénétration* ou *effet tunnel* est dû au fait que, suivant la mécanique quantique, l'électron peut être situé en n'importe quel point de l'atome, de sorte que même l'électron périphérique se trouve un temps déterminé dans le domaine voisin du noyau où se manifeste faiblement l'effet d'écran d'autres électrons. On peut donc dire que l'électron externe pénètre en direction du noyau à travers les couches d'électrons internes. Il est évident que l'effet de pénétration augmente la solidité de la liaison de l'électron avec le noyau. Pour un même n au voisinage immédiat du noyau se concentre une partie d'autant plus grande du nuage électronique que l est petit. Aussi les électrons les plus pénétrants sont-ils les électrons s. Les électrons p sont moins pénétrants, tandis que les électrons d le sont encore moins. C'est ce qui explique la succession déjà connue des niveaux énergétiques des électrons s, p, d et f : pour n et Z constants, l'énergie la plus basse est celle de l'état s; elle est plus élevée pour l'état p, etc.

Outre les facteurs mentionnés, une certaine influence sur la solidité de la liaison des électrons dans l'atome est exercée par la répulsion réciproque des électrons appartenant à la même couche ; cet effet est aussi quelquefois appelé effet écran. Cette répulsion est particulièrement forte quand deux électrons à spins opposés se trouvent sur une même orbitale.

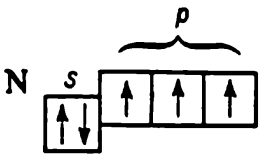
En s'appuyant sur l'information ainsi fournie, on est en mesure d'interpréter les lois de variation de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique des éléments. Commençons par l'étude des premiers potentiels d'ionisation.

Les valeurs des premiers potentiels d'ionisation des atomes de métaux alcalins sont (en électrons-volts) : 5,39(Li), 5,14(Na), 4,34(K), 4,18(Rb), 3,89(Cs). Ce sont les plus basses énergies d'ionisation qu'on obtient pour les éléments. C'est la conséquence de la forte protection (blindage) de la charge du noyau par les couches électroniques qui précèdent l'électron périphérique. La diminution de l'énergie d'ionisation observée dans la série lithium-césium est due à l'accroissement de la distance électron-noyau à mesure que les dimensions de l'atome grandissent.

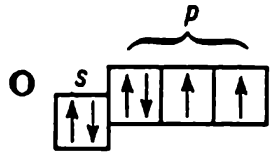
Voyons maintenant la variation des énergies d'ionisation dans la seconde période. Les éléments de cette période possèdent les valeurs suivantes de I_1 (eV) : 5,39(Li) ; 9,32(Be) ; 8,30(B) ; 11,26(C) ; 14,53(N) ; 13,61(O) ; 17,42(F) ; 21,56(Ne). Donc, en passant de Li à Ne, on constate un accroissement de l'énergie d'ionisation. C'est le fait de l'accroissement de la charge nucléaire (le nombre de couches

électroniques restant dans ce cas le même). Cependant, comme le montrent les valeurs données, l'accroissement de I_1 n'est pas régulier; pour le bore et l'oxygène qui suivent le béryllium et l'azote respectivement, on observe même une certaine diminution de I_1. Cela est dû aux particularités de la structure électronique. Pour le béryllium à configuration $1s^2 2s^2$ la sous-couche externe s est saturée, aussi dans le bore, qui le suit, l'électron se place-t-il sur la sous-couche p; l'électron p est moins fortement lié au noyau que l'électron s, aussi le premier potentiel d'ionisation du bore est-il inférieur à celui du béryllium.

D'après la règle de Hund la structure de la couche électronique externe de l'atome d'azote a l'aspect suivant



sur ce schéma on voit que chaque orbitale p comporte un seul électron. Dans l'oxygène, qui suit l'azote, l'électron se place sur l'orbitale p déjà occupée par un électron:



Les deux électrons se trouvant sur une même orbitale se repoussent mutuellement de façon intense, aussi est-il plus facile d'arracher un électron de l'oxygène que de l'atome d'azote.

Une succession analogue s'observe dans toutes les périodes, l'énergie d'ionisation minimale est affectée au métal alcalin par lequel débute la période, tandis que l'énergie maximale est observée dans le gaz rare qui achève la période. Dans les décades intercalaires les énergies d'ionisation varient relativement peu en passant d'un élément à l'autre; elles sont supérieures à celles des métaux des sous-groupes principaux, ce qui est dû à la pénétration des électrons périphériques s sous l'écran des autres électrons.

Telles sont les principales lois de variation de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique. On voit qu'elles reçoivent une interprétation simple sur la base des données sur la structure électronique des atomes d'éléments.

3. Périodicité secondaire. Il serait incorrect de considérer que les propriétés des éléments (et de leurs composés) varient toujours dans les sous-groupes de façon monotone avec le numéro atomique. Por-

tons, par exemple, sur l'axe des ordonnées la somme des quatre premiers potentiels d'ionisation des éléments du IVe groupe, et sur l'axe des abscisses, leurs numéros atomiques. On voit sur le graphique obtenu (fig. 33) que les points correspondants aux atomes C, Si, Ti, Zr et Hf peuvent être réunis par une courbe lisse. Par contre, pour la série C, Si, Ge, Sn, Pb la courbe représentative n'a rien de monotone (aussi ne peut-on pas, par exemple, obtenir le potentiel résultant pour Sn en prenant la demi-somme de ces valeurs pour Ge et Pb). On aboutit à un résultat identique en traçant le graphique de la variation du numéro atomique avec la quantité d'énergie dégagée au

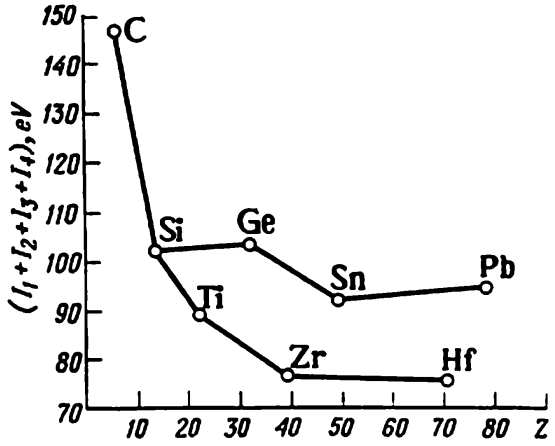


Fig. 33. Variation de la somme des quatre premiers potentiels d'ionisation d'atomes des éléments du IVe groupe avec le numéro atomique.

cours de la formation d'oxydes du type EO_2 à partir d'éléments du groupe IV. On constate ici également une absence de propriétés à variation monotone. Cette variation non monotone des propriétés a reçu le nom de *périodicité secondaire*. Découvert par le savant russe Biron en 1915, ce phénomène de périodicité secondaire a été constaté pour de nombreuses propriétés. L'explication de ce phénomène a été donnée en 1940 par Chtchoukarev. Il en a vu l'origine dans le remplissage des sous-couches *d* et *f*, en des endroits appropriés du système, conduisant au renforcement de la liaison des électrons périphériques *s* et *p* avec le noyau. Ce renforcement se manifeste le plus fortement avec les propriétés des électrons *s*; il joue moins au cas des électrons *p* et encore moins pour les électrons *d*. Aussi la périodicité secondaire se manifeste-t-elle le plus nettement dans les propriétés des composés de sous-groupes principaux dont la valence est égale ou proche du numéro du groupe.

Examinons encore un exemple. Dans la quatrième période, en passant de K à Cu et de Ca à Zn, on constate un accroissement du premier potentiel d'ionisation de 3,4 et 3,3 eV respectivement. C'est la conséquence de la pénétration des électrons $4s$ et $4s^2$ sous l'écran

des électrons $3d$ qui continue à se remplir et, partant, de l'accroissement de la charge efficace du noyau qui attire les électrons externes. Une situation analogue s'observe dans la cinquième période. Dans la sixième période la transition de Cs à Au et de Ba à Hg s'accompagne d'une très importante augmentation de I_1 (de 5,33 et 5,22 eV respectivement), ce qui est dû à la pénétration des électrons $6s$ et $6s^2$ sous le double écran des électrons $5d$ et $4f$, entraînant le renforcement complémentaire f. C'est pourquoi les éléments placés au-delà des lanthanides possèdent des énergies d'ionisation particulièrement grandes. Le renforcement de la liaison des électrons s, dû à leur pénétration sous les orbitales d et f, détermine l'importante différence observée dans les propriétés des éléments s des deux sous-groupes du premier et du second groupe.

Il est naturel que la prévision des propriétés d'éléments inconnus (et de leurs composés) d'après la méthode de Mendéléïev, quand on effectue l'interpolation aussi bien suivant la verticale que suivant l'horizontale, diminue les occasions d'erreurs impliquées par l'apparition de la périodicité secondaire.

CHAPITRE 2

GÉNÉRALITÉS SUR LES FORMES ET LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS CHIMIQUES

On a pris connaissance de la structure électronique des atomes d'éléments chimiques. Avant de passer à l'étude de l'influence de la structure électronique des atomes sur les formes et les propriétés des combinaisons chimiques, il est nécessaire de préciser certaines notions fondamentales en ce domaine.

1. Nombre d'oxydation. Une des notions fondamentales de la chimie inorganique est celle du nombre d'oxydation *. On entend sous *nombre d'oxydation* la charge atomique de l'élément dans une combinaison chimique, calculée dans l'hypothèse que la substance est constituée d'ions.

On notera le nombre d'oxydation par des chiffres arabes en exposant avec devant le signe + ou — (par exemple Cl^{+7}) **. Quand on a des raisons de croire que le composé ou la solution contient réellement des ions, la charge est notée avec le signe + ou — placé après le chiffre, par exemple Ba^{2+}, les charges 1 + et 1 — sont notées simplement par les signes + ou —, par exemple Na^{+}.

Les règles suivantes sont utilisées pour la recherche des nombres d'oxydation.

1° Le nombre d'oxydation des atomes dans les substances élémentaires est égal à zéro.

2° Pour les molécules neutres la somme algébrique des nombres d'oxydation est nulle et pour les ions elle est égale à la charge ionique.

3° Le nombre d'oxydation des métaux alcalins est toujours égal à +1.

4° L'hydrogène dans tous ses composés, sauf les hydrures de métaux (NaH, CaH_2, etc.), a le nombre d'oxydation +1. Dans les hydrures métalliques le nombre d'oxydation de l'hydrogène est égal à —1.

---

* En qualité de synonymes de cette expression citons : « état d'oxydation » « degré d'oxydation », « valence électrochimique ».

** Le nombre d'oxydation est également désigné par des chiffres romains en parenthèses après le symbole de l'élément [Mo(VI) par exemple].

5° Le nombre d'oxydation de l'oxygène est —2. L'exception est constituée par les peroxydes, composés contenant le groupe —O—O—, dans lesquels le nombre d'oxydation de l'oxygène est —1, ainsi que par quelques autres substances (ozonides, oxyfluorures, etc.).

A l'aide des règles énoncées il est aisé de trouver le nombre d'oxydation des éléments figurant dans de divers composés. C'est ainsi que dans les composés $Na_2^{+1}SO_3^{-2}$ et $Na_2^{+1}SO_4^{-2}$ les nombres d'oxydation du soufre sont respectivement +4 et +6; le manganèse dans $KMnO_4$ possède un nombre d'oxydation égal à +7, etc. Dans certains cas le nombre d'oxydation est fractionnaire; c'est ainsi que si dans H_2O il est égal pour l'oxygène à —2 et dans H_2O_2 à —1, dans KO_2 et KO_3 il vaut respectivement —1/2 et —1/3.

Il convient de souligner que la notion de nombre d'oxydation est conventionnelle et ne fournit pas une vraie information sur la charge de l'atome étudié au sein du composé. Dans plusieurs cas le nombre d'oxydation n'équivaut pas même à la valence de l'élément concerné. Par exemple, pour le carbone dans le méthane CH_4, l'alcool méthylique CH_3OH, le formaldéhyde CH_2O, l'acide formique HCOOH et le gaz carbonique CO_2 les nombres d'oxydation sont respectivement égaux à —4, —2, 0, +2 et +4, quant à la valence du carbone, dans tous ces composés elle vaut 4.

Toutefois, la notion de nombre d'oxydation est fort utile à la classification des substances ainsi qu'à l'établissement des équations chimiques. Ainsi, par exemple, une fois déterminé le nombre d'oxydation du phosphore dans les composés $HP^{+5}O_3$, $H_3P^{+5}O_4$ et $H_4P_2^{+5}O_7$, on voit que ces composés sont apparentés et doivent donc différer fortement par leurs propriétés du composé $H_3P^{+3}O_3$ possédant un nombre d'oxydation différent.

La notion de nombre d'oxydation trouve une utilisation particulièrement large dans les études de *réactions d'oxydo-réduction*, qui constituent une classe importante de phénomènes chimiques au cours desquels les nombres d'oxydation modifient leur valeur. Notons ici qu'avec l'oxydation le nombre d'oxydation augmente, tandis qu'au cours de la réduction il diminue. Les corps pour lesquels on observe un accroissement du nombre d'oxydation de l'élément sont des *réducteurs*, tandis que les corps pour lesquels le nombre d'oxydation de l'élément diminue sont des *oxydants*. Les atomes dont le nombre d'oxydation est le plus élevé ne jouent le rôle que d'oxydants, ceux qui possèdent le nombre d'oxydation le plus bas ne sont que des réducteurs. Si le nombre d'oxydation a une valeur intermédiaire, l'atome peut être aussi bien un oxydant qu'un réducteur.

On peut donner comme exemple d'oxydo-réduction la réaction suivante :

$$2KMn^{+7}O_4 + S^0 = 2Mn^{+4}O_2 + K_2S^{+6}O_4$$

Le rôle d'oxydant est ici joué par $KMnO_4$ et celui de réducteur, par le soufre. La réaction aboutit à la réduction du manganèse : son nom-

bre d'oxydation diminue de +7 à +4. Le soufre lui s'oxyde : son nombre d'oxydation augmente de 0 à +6.

La faculté de la substance de réagir comme oxydant ou réducteur se prête à une estimation quantitative au moyen de la variation de l'énergie de Gibbs ΔG, associée à une réaction d'oxydo-réduction donnée ; ces grandeurs ont été déterminées pour de nombreux phénomènes. Cependant, on parle souvent, en négligeant la valeur précise de ΔG, d'oxydant (réducteur) très énergique, d'oxydant (réducteur) de force moyenne et d'oxydant (réducteur) faible. On recourra aussi dans la suite à cette terminologie.

2. Rayons atomiques et ioniques. On est souvent obligé à recourir en chimie, ainsi qu'en d'autres domaines, à la notion de rayons atomiques ou ioniques. Ces grandeurs sont toutes conventionnelles, on les calcule à partir des distances interatomiques dépendant non seulement de la nature des atomes, mais également de la nature de la liaison chimique entre ces derniers et de l'état d'agrégation de la matière.

Les atomes et les ions ne peuvent être assimilés à des sphères incompressibles occupant des positions immobiles en contact l'une avec l'autre. On sait que même au zéro absolu il se produit au sein des molécules et des cristaux des oscillations des noyaux. Dans nombre de cas la densité électronique diminue pratiquement jusqu'à zéro aux distances inférieures aux rayons atomiques ou ioniques. D'un autre côté, la distance à laquelle se manifeste l'action de l'atome ou de l'ion sur d'autres particules peut de beaucoup dépasser la valeur de son rayon conventionnel. Enfin, les dimensions des atomes et des ions sont fonction des interactions avec leurs voisins.

Quand on étudie les corps simples et les composés organiques on parle habituellement de *rayons atomiques* r_{at}, dans l'étude des composés inorganiques on introduit la notion de *rayons ioniques* r_{ion}.

Parmi les rayons atomiques on distingue les rayons atomiques des métaux, les rayons de covalence des éléments non métalliques et les rayons atomiques des gaz rares.

Actuellement, la structure de la plupart des métaux est bien connue. En divisant par deux la distance entre deux centres quelconques d'atomes adjacents, on obtient le rayon atomique *. Les valeurs des rayons atomiques des métaux sont données au *Tableau 8*. Les rayons atomiques des métaux diminuent le long des périodes, car le nombre de couches électroniques restant le même, la charge du noyau augmente et, partant, l'attraction exercée sur les électrons s'accroît. C'est ainsi que $(r_{at})_{Na} = 1{,}89$; $(r_{at})_{Mg} = 1{,}60$; $(r_{at})_{Al} = 1{,}43$ Å. La diminution de r_{at} d'éléments des décades intercalaires, surtout dans les triades du VIIIe groupe, est relativement lente. Ainsi, si

* Les procédés de détermination des distances interatomiques dans les cristaux sont exposés pp. 305-309.

$(r_{at})_{Sc} = 1,64$ Å et $(r_{at})_{Ti} = 1,46$ Å, r_{at} de Fe, Co et Ni valent respectivement 1,26; 1,25 et 1,24 Å. La diminution de r_{at} est encore plus lente dans les sous-groupes des lanthanides (et des actinides). C'est ainsi qu'en passant de Ce (1,83 Å) à Lu (1,74 Å), r_{at} ne diminue que de 0,09 Å.

Dans les sous-groupes principaux les rayons atomiques s'accroissent de haut en bas, le nombre de couches électroniques augmentant.

Dans les sous-groupes secondaires, en passant du premier élément au deuxième, on voit grandir r_{at}, tandis qu'en passant du deuxième élément au troisième, on observe une certaine diminution de r_{at}. C'est ainsi que dans le sous-groupe du titane r_{at} valent respectivement 1,46; 1,60; 1,59 Å, ce qui est dû à la contraction lanthanidique.

Tableau 8

Rayons atomiques des métaux *

Métal	r_{at}, Å	Métal	r_{at}, Å	Métal	r_{at}, Å	Métal	r_{at}, Å
Li	1,55	Cu	1,28	Cs	2,68	Pr	1,82
Be	1,13	Zn	1,39	Ba	2,21	Eu	2,02
Na	1,89	Rb	2,48	La	1,87	Gd	1,79
Mg	1,60	Sr	2,15	Hf	1,59	Tb	1,77
Al	1,43	Y	1,81	Ta	1,46	Dy	1,77
K	2,36	Zr	1,60	W	1,40	Ho	1,76
Ca	1,97	Nb	1,45	Re	1,37	Er	1,75
Sc	1,64	Mo	1,39	Os	1,35	Tm	1,74
Ti	1,46	Tc	1,36	Ir	1,35	Yb	1,93
V	1,34	Ru	1,34	Pt	1,38	Lu	1,74
Cr	1,27	Rh	1,34	Au	1,44	Th	1,80
Mn	1,30	Pd	1,37	Hg	1,60	Pa	1,62
Fe	1,26	Ag	1,44	Tl	1,71	U	1,53
Co	1,25	Cd	1,56	Pb	1,75	Np	1,50
Ni	1,24	In	1,66	Ce	1,83		

* Le tableau est emprunté à l'ouvrage de G. Boky [Г. Б. Бокий, ДАН СССР, 69, 459, 1953].

Au *Tableau 9* sont donnés les rayons de covalence des non-métaux. On les calcule en prenant la demi-distance interatomique dans les molécules ou les cristaux des corps simples appropriés. Comme les atomes de métaux, dans les groupes du tableau périodique les atomes de corps non métalliques au grand nombre atomique ont un plus grand rayon. C'est le corollaire de l'accroissement du nombre de couches électroniques. Dans les périodes la dépendance des rayons atomiques des non-métaux vis-à-vis du numéro atomique est plus

complexe. C'est ainsi que dans la deuxième période r_{at} décroît d'abord, puis augmente de nouveau. Ces irrégularités trouvent leur explication dans la nature de la liaison chimique.

Les rayons atomiques des gaz rares He, Ne, Ar, Kr et Xe valent respectivement 1,22; 1,60; 1,91; 2,01 et 2,20 Å. Les valeurs fournies ont été obtenues à partir des distances interatomiques dans les cristaux des corps concernés qui se forment à des basses températures. On constate de même ici un accroissement de r_{at} avec l'augmentation du numéro atomique. Les rayons atomiques des gaz rares sont beaucoup plus grands que ceux des non-métaux des périodes correspondantes (v. *Tableau 9*). Cela est dû au fait que dans les cristaux des gaz rares l'interaction entre les atomes est très faible, tandis que dans les molécules d'autres corps non métalliques il existe une solide liaison covalente.

Tableau 9

Rayons de covalence des non-métaux

Elément	H	B	C	N	O	F	Si	P
r_{at}, Å	0,37	0,80	0,77	0,55	0,60	0,71	1,18	0,95
Elément	S	Cl	Ge	As	Se	Br	Te	I
r_{at}, Å	1,02	0,99	1,15	1,25	1,16	1,14	1,35	1,33

Pour le chimiste se spécialisant en chimie minérale un rôle particulièrement important est joué par les valeurs des rayons ioniques. On les étudiera en détail. Si le cristal est composé d'ions (par exemple Na^+Cl^-, $Ca^{2+}F_2^-$) la distance internucléaire peut être assimilée à la somme des rayons r_{ion}. Mais pour trouver l'un des termes de cette somme il faut, en plus de la somme, connaître l'autre terme. Une série de recherches expérimentales et théoriques a permis d'adopter pour les rayons des ions O^{2-} et F^- des valeurs égales respectivement à 1,32 et 1,33 Å. En se servant de ces valeurs, on obtient à partir des distances interatomiques dans les cristaux les rayons d'autres ions. Leurs valeurs sont données au *Tableau 10*. La figure 34 représente les dimensions relatives des ions isolés.

La comparaison de r_{at} et de r_{ion} montre que le rayon du cation r_c est inférieur à r_{at}. Ainsi, $r_{Mn} = 1,30$, tandis que $r_{Mn^{2+}} = 0,80$ Å. La différence entre r_{ion} et r_{at} est d'autant plus grande que la charge ionique est importante. Ainsi $r_{Mn^{2+}} = 0,80$, alors que $r_{Mn^{4+}} = 0,60$ Å; $r_{Cr^{3+}} = 0,63$, tandis que $r_{Cr^{6+}} = 0,52$ Å. Cela est dû

au fait que la transformation des atomes en cations s'accompagne d'une contraction des enveloppes électroniques, et cette dernière est d'autant plus importante que le défaut d'électrons est grand.

L'étude du *Tableau 10* et de la figure 34 aboutit à quatre lois régissant les valeurs des rayons d'ions élémentaires.

1° Pour les ions de même charge à structure électronique semblable, le rayon est d'autant plus grand que le nombre de couches électroniques dans l'ion est important.

2° Pour les ions contenant le même nombre d'électrons (*ions isoélectroniques*) le rayon de l'ion diminue avec l'accroissement de sa

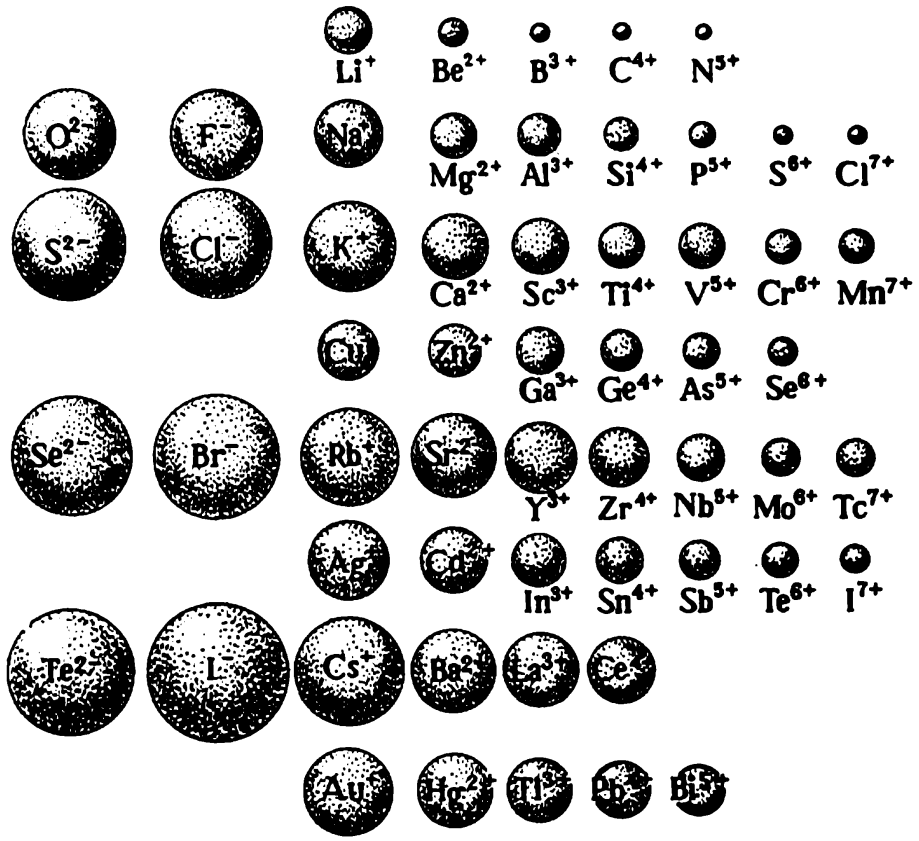


Fig. 34. Confrontation des dimensions des ions

charge. C'est ainsi que dans la suite S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+} les rayons ioniques valent respectivement 1,74 ; 1,81 ; 1,33 ; 0,99 Å. Cette diminution est plus forte pour les ions positifs. La raison en est double : en premier lieu, avec l'accroissement de la charge ionique les électrons sont plus attirés vers le centre de l'ion ; en second lieu, les ions de grande charge interagissent plus fortement avec les ions de signe opposé, ce qui conduit au raccourcissement des distances interioniques et, partant, à la diminution des rayons ioniques. Dans le cas d'ions négatifs, avec l'accroissement de la charge, les électrons sont au contraire repoussés plus fortement du centre de l'ion ; toute-

fois, l'action du second facteur demeure la même et elle est, en règle générale, supérieure à celle de la répulsion des électrons du centre de l'ion.

3° Les ions type gaz rares, c'est-à-dire ceux dont les sous-couches externes sont semblables à celles des gaz rares (sous-couches *s* et *p*), possèdent des rayons plus grands que les ions dont la couche externe possède des électrons *d*. Ainsi, par exemple, les rayons des ions K^+ et Rb^+ valent respectivement 1,33 et 1,47 Å, tandis que le rayon de Cu^+ est égal à 0,96 Å. La raison en est dans le fait que dans les périodes avec le passage des éléments *s* et *p* aux éléments *d*, la charge du noyau augmente ; c'est ainsi que $Z_K = 19$, tandis que $Z_{Cu} = 29$. Dans les périodes les ions d'éléments *d*, de même charge, voient également

Tableau 10

Rayons ioniques *

Ion	r, Å	Ion	r, Å	Ion	r, Å	Ion	r, Å
Li^+	0,68	Mn^{7+}	0,46	Cd^{2+}	0,97	Lu^{3+}	0,85
Be^{2+}	0,35	Fe^{2+}	0,74	In^{3+}	0,81	Hf^{4+}	0,78
B^{3+}	0,23	Fe^{3+}	0,64	Sn^{2+}	0,93	Ta^{5+}	0,68
C^{4+}	0,16	Co^{2+}	0,72	Sn^{4+}	0,71	W^{6+}	0,62
N^{3+}	0,16	Co^{3+}	0,63	Sb^{3+}	0,76	Re^{7+}	0,56
N^{5+}	0,13	Ni^{2+}	0,69	Sb^{5+}	0,62	Os^{6+}	0,69
O^{2-}	1,32	Cu^+	0,96	Te^{2-}	2,11	Ir^{4+}	0,66
F^-	1,33	Cu^{2+}	0,72	Te^{4+}	0,70	Pt^{2+}	0,80
Na^+	0,97	Zn^{2+}	0,83	Te^{6+}	0,56	Pt^{4+}	0,65
Mg^{2+}	0,66	Ga^{3+}	0,62	I^-	2,20	Au^{3+}	0,85
Al^{3+}	0,51	Ge^{2+}	0,73	I^{5+}	0,62	Hg^{2+}	1,10
Si^{4+}	0,42	As^{3+}	0,58	I^{7+}	0,50	Tl^+	1,47
P^{3+}	0,44	As^{5+}	0,46	Cs^+	1,67	Tl^{3+}	0,95
P^{5+}	0,35	Se^{2-}	1,91	Ba^{2+}	1,34	Pb^{2+}	1,20
S^{2-}	1,74	Se^{4+}	0,50	La^{3+}	1,14	Pb^{4+}	0,84
S^{4+}	0,37	Se^{6+}	0,42	Ce^{3+}	1,07	Bi^{3+}	0,96
S^{6+}	0,30	Br^-	1,96	Ce^{4+}	0,94	Bi^{5+}	0,74
Cl^-	1,81	Br^{5+}	0,47	Pr^{3+}	1,06	Po^{6+}	0,67
Cl^{5+}	0,34	Rb^+	1,47	Nd^{3+}	1,04	At^{7+}	0,62
Cl^{7+}	0,27	Sr^{2+}	1,12	Pm^{3+}	1,06	Fr^+	1,80
K^+	1,33	Y^{3+}	1,06	Sm^{3+}	1,00	Ra^{2+}	1,43
Ca^{2+}	0,99	Zr^{4+}	0,87	Eu^{3+}	0,97	Ac^{3+}	1,18
Sc^{3+}	0,81	Nb^{5+}	0,69	Gd^{3+}	0,97	Th^{4+}	1,02
Ti^{4+}	0,68	Mo^{6+}	0,62	Tb^{3+}	0,93	Pa^{4+}	0,65
V^{5+}	0,59	Tc^{7+}	0,56	Dy^{3+}	0,92	U^{6+}	0,80
Cr^{3+}	0,63	Ru^{4+}	0,67	Ho^{3+}	0,91	Np^{4+}	0,95
Cr^{6+}	0,52	Rh^{3+}	0,68	Er^{3+}	0,89	Pu^{4+}	0,93
Mn^{2+}	0,80	Pd^{2+}	0,80	Tm^{3+}	0,87	Am^{3+}	1,07
Mn^{4+}	0,60	Ag^+	1,26				

* Les rayons des cations sont empruntés aux tables d'Arens (1952) et des anions, aux tables de Goldschmidt (1926). (Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen. Berlin, (1955). Les rayons ioniques présentés correspondent à la coordinence 6.

leurs rayons diminuer avec l'augmentation de Z. Ainsi $r_{Mn^{2+}} = 0{,}80$ Å et $r_{Ni^{2+}} = 0{,}69$ Å. La diminution des rayons ioniques d'éléments *d* est dénommée *contraction d*; elle est particulièrement sensible pour les éléments du groupe VIII.

4° De façon analogue, avec l'accroissement du numéro atomique de l'élément. diminuent les rayons ioniques des lanthanides (le rayon de l'ion Ce^{3+} vaut 1,07 Å, tandis que celui de Lu^{3+} est de 0,85 Å). Ce phénomène porte le nom de *contraction lanthanidique*. Les ions lanthanides possèdent le même nombre de couches électroniques. L'accroissement de la charge nucléaire renforce l'attraction

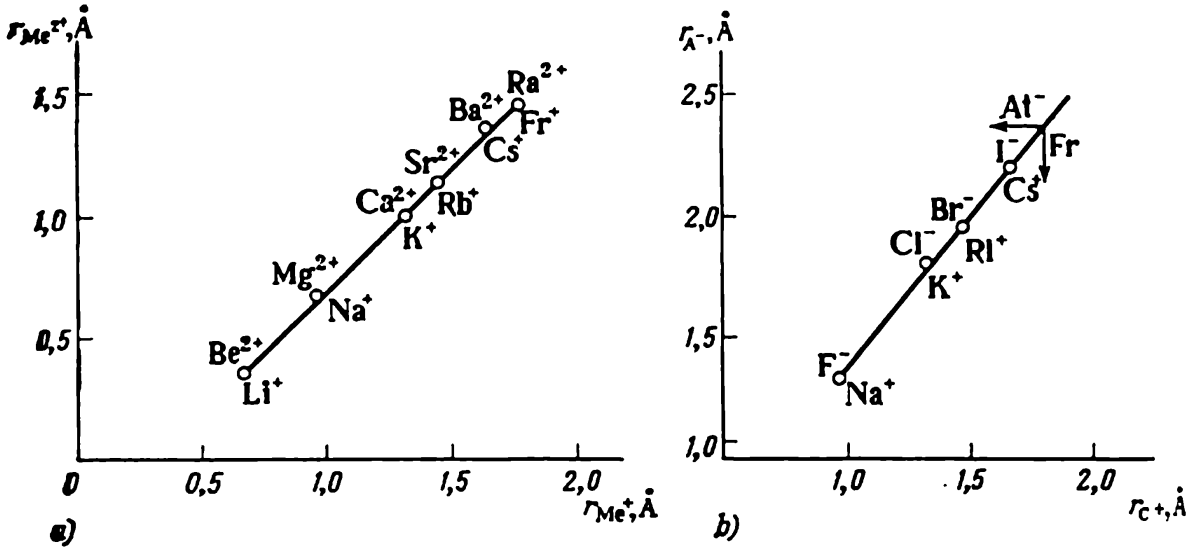


Fig. 35. Confrontation des valeurs des rayons:
a — pour les ions des métaux des sous-groupes principaux des groupes I et II; *b* — pour les ions isoélectroniques des métaux et des halogènes

des électrons vers le noyau et, partant, diminue le rayon ionique.

La figure 34 visualise également la *périodicité de variation des rayons ioniques*. Pour r_{ion} on obtiendrait donc un graphique analogue à celui de la figure 24, *a*. La loi de variation de r_{ion} peut également être décrite de façon quantitative en recourant à la méthode de calcul comparatif. La figure 35 illustre sur deux exemples cette possibilité. Sur la figure 35, *a* on a confronté les valeurs des rayons ioniques de métaux des groupes principaux I et II de la classification périodique des éléments, tandis que sur la figure 35, *b* ce sont les valeurs de r_{ion} d'ions isoélectroniques de métaux alcalins et d'halogènes qui sont comparées. Les données fournies par la figure 35, *b* permettent d'apprécier la valeur de r_{At^-}.

Comme on l'a déjà mentionné, la notion de rayon ionique est en maints cas toute conventionnelle; la constance de la grandeur r_{ion} dans les différents composés ne se conserve que de façon approchée. De

même, la valeur de la charge ionique ne doit être prise à la lettre que pour des ions à charge unique ou double, car les ions à charge plus grande ne se rencontrent pratiquement pas dans les cristaux. Dans les composés contenant des éléments dont le nombre d'oxydation est supérieur à +2, la liaison, en règle générale, n'est pas ionique, aussi la notion de rayon ionique est-elle dans ce cas conventionnelle comme celle de nombre d'oxydation. Cependant, la variation de rayons ioniques implique une variation de distances interatomiques. Or, cela permet de comprendre nombre de propriétés des substances contenant des éléments à des nombres d'oxydation donnés.

Les lois de variation de rayons ioniques sont également très importantes pour la compréhension des propriétés, qu'on étudiera plus loin, de corps composés en rapport avec leur place dans le tableau périodique. Il faut en outre tenir compte de ce que dans les solutions il existe parfois des ions à charges multiples.

3. Indice de coordination (coordinence). Chaque atome ou ion est toujours entouré au sein d'un corps cristallin d'autres atomes, ions ou molécules. Dans les ions polyatomiques des acides oxygénés, par exemple dans les anions $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$, l'atome de corps non métallique est entouré d'atomes d'oxygène. Les études ont montré que le nombre de ces voisins entourant l'atome ou l'ion ne peut être quelconque : en règle générale, il est bien déterminé et est fonction de la nature de l'atome (ion) concerné comme de l'entourage de ce dernier. Le nombre de particules (ions, atomes ou molécules) constituant l'entourage immédiat de l'ion (ou de l'atome) considéré est appelé *indice de coordination* (ou *coordinence*). Il est symbolisé par n. C'est ainsi que dans les ions $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$ l'indice de coordination des atomes de phosphore, de soufre et de chlore est égal à 4 ; dans les ions $(SO_3)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, $(NO_3)^-$ l'indice de coordination du soufre, du carbone et de l'azote est égal à 3.

Pour la plupart des métaux la coordinence est égale à 12, ce qui correspond à leur assemblage compact. *Les rayons atomiques et ioniques sont fonction de l'indice de coordination n.* C'est ainsi qu'avec la diminution de l'indice de coordination n de 12 à 8, 6 et 4 r_{at} répondant à $n = 12$ doit être multiplié par des coefficients valant respectivement 0,97 ; 0,96 et 0,88. Pour les ions avec le passage de la coordinence 6 à 12, 8 et 4 la quantité r_{ion} doit être multipliée respectivement par 1,12 ; 1,03 et 0,94.

On rencontre le plus souvent dans les composés les indices de coordination n valant 3, 4 et 6. Par exemple, dans le cristal du chlorure de sodium, où les ions Na^+ et Cl^- se succèdent alternativement, l'indice de coordination des deux ions est le même et vaut 6. Pour les ions de structure électronique analogue l'indice de coordination s'accroît, en règle générale, avec l'augmentation des dimensions de l'ion ; cela peut être illustré sur l'exemple des anions acides oxygénés

d'éléments du sous-groupe principal inclus dans le groupe IV. En accord avec l'accroissement des dimensions de E^{+4} dans les ions $(C^{+4}O_3)^{2-}$, $(Si^{+4}O_4)^{4-}$ et $[Sn^{+4}(OH)_6]^{2-}$ les coordinences de E^{+4} valent respectivement 3, 4 et 6.

4. Composés à liaisons E—H et E—O—. On verra plus loin que les propriétés des substances dépendent du nombre d'oxydation, du rayon ionique (atomique) et de l'indice de coordination. Mais au préalable il nous faut fournir des notions sur quelques classes de composés chimiques.

Un rôle particulièrement important revient aux combinaisons d'atomes de différents éléments avec l'hydrogène ou l'oxygène. L'importance de ces corps composés est due à l'abondance sur notre planète de l'oxygène et de l'hydrogène. En pratique, on se heurte souvent à des composés hydrogénés et oxygénés. Dans l'étude des formes et des propriétés de combinaisons d'éléments de la classification périodique on se limitera tout d'abord aux composés hydrogénés et oxygénés, d'autant plus que les lois régissant ces deux types de composés sont dans la grande majorité des cas applicables aux autres classes de composés. On se restreindra également à l'étude des seuls corps composés pouvant se combiner à l'eau.

En guise d'exemples de composés à liaison E—H citons CH_4, SiH_4, PH_3, H_2O, HCl, ce sont des combinaisons de l'hydrogène avec des éléments chimiques. La liaison E—O— est contenue dans NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, TlOH et dans d'autres bases (hydroxydes) de même que dans les acides oxygénés (H_3BO_3, H_3PO_4, HNO_3, etc.) et leurs sels.

Les chimistes ont souvent affaire en laboratoire et dans l'industrie à des hydrures, des bases et des acides oxygénés. Dans les recherches au laboratoire ainsi qu'au cours des productions à l'échelle industrielle les propriétés *acido-basiques* des substances jouent souvent un rôle très important.

5. Acides, bases et composés amphothères*. On appelle acide une substance hydrogénée qui, en solution aqueuse, donne des ions H^+. Une *base* est une substance formée de groupements OH et qui, en solution aqueuse, engendre des ions hydroxyle OH^-. Les différentes substances contenant des ions H^+ et OH^- les cèdent avec des résistances variées.

L'aptitude variée des substances à la décomposition en ions peut être caractérisée par leur degré de dissociation en solutions. On appelle *degré de dissociation* α le rapport du nombre de molécules dissociées en ions au nombre total de molécules. On l'exprime sous

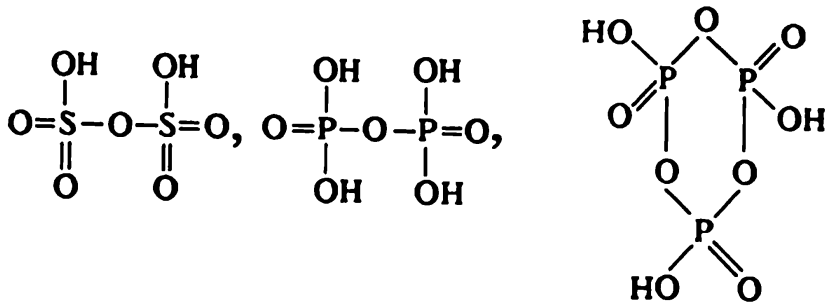
* Les notions d'acides et de bases fournies ici sont sommaires et correspondent à une interprétation particulière. Une définition plus générale et plus rigoureuse est donnée dans un cours de chimie inorganique.

forme de fraction (0,1 ; 0,2, etc.) ou en pour cent (10 %, 20 %, etc.). Il dépend de la concentration de la substance dissoute (soluté) comme de la température. (Les dépendances correspondantes sont étudiées dans le cours de chimie minérale.) Le degré de dissociation est aussi fonction de la nature du solvant. On n'étudiera dans ce qui suit que le degré de dissociation des acides et des bases en solution aqueuse en ne discutant l'influence que d'une variable, celle de la nature du soluté.

Suivant le degré de dissociation l'acide est dit *fort*, *faible* ou *de force moyenne* ; les mêmes qualificatifs sont aussi appliqués aux bases. L'acide peut être considéré conventionnellement comme fort si dans une solution 0,1 N $\alpha > 30$ % et faible si dans une solution 0,1 N $\alpha < 3$ % ; pour l'acide de force moyenne en solution 0,1 N 30 % $>$ $> \alpha > 3$ %. Il en est de même pour les bases.

Certaines substances sont capables de réagir chimiquement comme des acides et comme des bases ; ces composés portent le nom d'*amphotères*. Citons parmi ces composés $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, etc. D'habitude, les composés amphotères manifestent faiblement les propriétés acides et basiques. Avec les acides forts ils réagissent comme des bases faibles et avec les bases fortes comme des acides faibles.

On connaît plusieurs acides dans lesquels les atomes d'élément chimique alternent avec les atomes d'oxygène. Les acides à chaînes —E—O—E— s'appellent *isopolyacides*. Citons parmi ces derniers $H_2S_2O_7$ (acide pyrosulfurique), $H_4P_2O_7$ (acide pyrophosphorique), $(HPO_3)_3$ (acide trimétaphosphorique). Leur structure est la suivante :



Les acides à chaînes — E_1—O—E_2—, c'est-à-dire les dérivés d'acides oxygénés dans lesquels les ions O^{2-} sont complètement ou partiellement remplacés par des radicaux acides d'autres acides, sont appelés *hétéropolyacides*. En guise d'exemple d'un tel composé citons l'acide phosphotungstique contenant le fragment —P—O—W—.

Le nombre d'*isopolycomposés* est particulièrement grand pour le silicium, le phosphore et le bore. La formation de ces composés explique la grande variété des silicates ; presque tous les silicates aussi bien naturels qu'artificiels contiennent des chaînes —Si—O— —Si—.

6. Dépendance de la force des acides et des bases vis-à-vis de la charge et du rayon de l'ion de l'élément constituant. Avant de passer à l'étude des propriétés et des formes de corps composés, il est nécessaire d'élucider les facteurs dont dépend la nature de la décomposition de la matière, de préciser pourquoi, par exemple, $Ca(OH)_2$ est une base, tandis que le composé de formule semblable $B(OH)_3$ est un acide.

A cette fin, il est commode de se servir d'un schéma simplifié qui, néanmoins, permet de saisir de façon claire l'essence du problème. Ce schéma a été proposé par l'Allemand Walter Kossel.

Le schéma de Kossel est donné sur la figure 36. On y présente le groupement d'atomes E—O—H. Les ions E^{+n} et O^{-2} sont représentés par des sphères dont les rayons correspondent à ceux des ions;

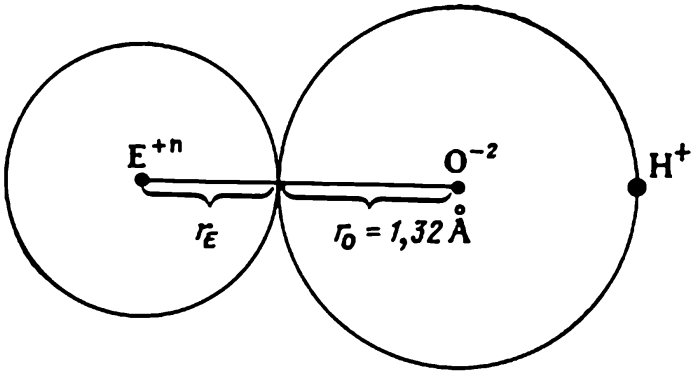


Fig. 36. Schéma de Kossel

leur interaction est régie par la loi de Coulomb. Le rayon de l'ion hydrogène (proton) est extrêmement petit devant ceux de l'ion E^{+n} de l'élément E et de celui de l'oxygène. On admet que la distance séparant l'ion hydrogène du centre de l'ion oxygène est égale au rayon de l'ion oxygène.

La direction de la dissociation de composés contenant le groupement d'atomes E—O—H est fonction de la solidité relative des liaisons E—O et O—H. La solidité de la liaison chimique se définit par l'énergie qu'il est nécessaire de dépenser pour rompre une liaison donnée. Il faut toutefois distinguer la rupture de liaison aboutissant à des atomes neutres (ou des groupes d'atomes) de la rupture de liaison impliquant la formation d'ions. C'est justement la dissociation de la substance en ions que nous allons étudier. Si la liaison E—O est plus forte, c'est la liaison O—H qui est rompue par dissociation, autrement dit c'est l'ion hydrogène qui se détache et le composé remplit la fonction acide. Si, au contraire, c'est la liaison O—H qui est plus forte, la dissociation aboutit à la rupture de la liaison E—O et c'est l'ion OH^- qui se détache, autrement dit la

substance se conduit comme une base. Si les liaisons E—O et O—H sont à peu près également fortes, le composé est un amphotère.

Selon le schéma de Kossel, la liaison E—O est d'autant plus forte que la charge est grande et que le rayon ionique de l'élément E * est petit. D'un autre côté, l'augmentation de la charge et la diminution du rayon de l'ion de l'élément affaiblissent la liaison O—H, car le proton est alors repoussé plus fortement de l'ion de l'élément. Aussi l'*accroissement du nombre d'oxydation de l'élément et la diminution du rayon ionique de l'élément conduisent-ils à l'augmentation de l'acidité du composé*. Par suite, les acides oxygénés forts sont formés d'éléments se disposant dans la partie supérieure droite du tableau périodique. Par contre, la *diminution du nombre d'oxydation et l'augmentation du rayon ionique accentuent les propriétés basiques de la substance*. Par suite, les bases fortes sont formées par les éléments des sous-groupes principaux se situant dans la partie inférieure gauche du tableau périodique.

Des raisonnements analogues peuvent être appliqués aux composés contenant les liaisons E—H. Si l'on pose en première, la plus grossière, approximation que la liaison considérée est ionique, on peut alors affirmer qu'elle sera d'autant plus solide que plus est grand en valeur absolue le nombre d'oxydation de l'élément et que plus est petit le rayon de son ion. Donc, l'accroissement de l'acidité de composés hydrogénés se trouve facilité par la diminution (en valeur absolue) du nombre d'oxydation de l'élément et l'augmentation du rayon de son ion.

Il faut souligner encore une fois que le schéma de Kossel est une simplification fort grossière. La liaison O—H n'est pas ionique et la distance séparant les centres d'atomes d'oxygène et d'hydrogène ne vaut jamais 1,32 Å, l'ion hydrogène « baignant » dans la couche électronique de l'oxygène. En outre, en cas de grands nombres d'oxydation la liaison entre l'élément E et l'oxygène n'est également pas ionique et le nombre d'oxydation, comme il a été mentionné ci-dessus, ne correspond pas à la charge ionique de l'élément. Cependant, malgré ce qui vient d'être exposé, le schéma de Kossel aboutit dans la plupart des cas à des déductions qualitatives absolument valables quand on compare des composés semblables, à savoir les hydroxydes d'éléments appartenant au même groupe du tableau périodique.

---

* Dans l'étude de la dissociation des substances on doit tenir compte non seulement de l'interaction entre les ions, mais également de leur interaction avec les molécules d'eau, c'est-à-dire de l'hydratation. En première approximation, l'effet de ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de la constante diélectrique dans la formule de la loi de Coulomb. Par suite de l'hydratation, l'interaction entre les ions en milieu aqueux est d'environ 80 fois plus faible que dans le vide. Dans cette approche simplifiée, négligeant les singularités d'interaction entre respectivement EO^- et H^+, E^+ et OH^- et les molécules d'eau, les lois établies par le schéma de Kossel restent en vigueur.

Cette surprenante possibilité d'application d'un schéma aussi grossier est due au fait que même au cas de liaisons se différenciant fortement des liaisons ioniques, leur solidité s'accroît avec la diminution des distances interatomiques (et, partant, des rayons « ioniques » qui s'en déduisent) et l'augmentation du nombre d'oxydation. Le nombre d'oxydation sert souvent d'indication approximative du nombre d'électrons dans un atome donné participant à la formation de la liaison chimique. Plus le nombre d'électrons participant à la formation des liaisons est grand, plus ces dernières sont stables. Aussi le schéma de Kossel est-il un outil utile qui permet de s'orienter de façon générale parmi les données variées de la chimie minérale.

CHAPITRE 3

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS COMPOSÉS

Examinons les propriétés acido-basiques et d'oxydo-réduction des éléments et de leurs composés suivant les groupes de la classification périodique des éléments de Mendéléïev en se limitant aux nombres d'oxydation les plus typiques.

1. Premier groupe. Le Ier groupe se compose de sous-groupes du lithium (Li, Na, K, Rb, Cs et Fr) et du cuivre (Cu, Ag, Au).

Le lithium, le sodium, le calcium, le rubidium, le césium et le francium manifestent, une fois engagés dans les composés, un nombre d'oxydation égal à +1. Les atomes de ces éléments cèdent facilement l'électron unique de leur couche périphérique, aussi sont-ils des réducteurs énergiques. Leur pouvoir réducteur s'accroît du lithium au francium. De tous les éléments le francium constitue le réducteur le plus énergique, car ses atomes sont plus grands que ceux des autres éléments du sous-groupe correspondant. Les métaux alcalins forment des composés du type E^{+1}—O—H, qui sont des bases fortes très solubles dans l'eau, c'est-à-dire des composés alcalins, ce qui est dû à la faible valeur de la charge de leurs ions et à la grande valeur de leurs rayons.

On range souvent dans le premier sous-groupe principal l'hydrogène, constituant comme les métaux alcalins un élément *s*. Toutefois, même dans leurs caractères généraux (spectre identique, formation de l'ion E^+, pouvoir réducteur, réaction d'élimination mutuelle des métaux et de l'hydrogène), on décèle des traits distinguant l'hydrogène des métaux : le proton est incommensurablement plus petit que les cations des métaux alcalins et il pénètre toujours profondément dans la couche électronique de l'atome avec lequel il se combine ; l'énergie d'ionisation de l'hydrogène est à peu près triple des premiers potentiels d'ionisation presque égaux en valeur des métaux alcalins ; le comportement de l'hydrogène n'est semblable à celui des métaux alcalins qu'en solution aqueuse ; son pouvoir réducteur ne se manifeste qu'à des températures élevées. D'un autre côté, on peut citer de nombreuses propriétés qui unissent l'hydrogène aux halogènes. Aussi est-il raisonnable de rattacher l'hydrogène au sous-groupe du fluor.

Les atomes Cu, Ag et Au possèdent également un seul électron sur la couche périphérique. Mais les ions à charge unique de ces éléments sont plus petits que les ions des métaux alcalins. Aussi leur liaison E—O est-elle plus forte que dans les composés formés d'éléments du premier sous-groupe principal. De fait, leurs hydroxydes sont des bases moins fortes que les hydroxydes de métaux alcalins. La seconde différence est due au fait que dans Cu, Ag et Au l'avant-dernière couche contient 18 électrons ($s^2p^6d^{10}$), c'est-à-dire possède des électrons *d* qui sont liés moins fortement au noyau que les électrons *s* et *p* des avant-dernières couches de l'enveloppe électronique de métaux alcalins. Aussi les éléments du sous-groupe secondaire peuvent-ils également posséder des nombres d'oxydation supérieurs à +1. De fait, dans les solutions aqueuses de ces éléments, on observe des nombres d'oxydation suivants: Cu^{+1}, Cu^{+2}, Ag^{+1}, Au^{+3}. $Cu(OH)_2$ est une base faible qui possède des propriétés amphotères atténuées; $Au(OH)_3$ est un composé amphotère avec prépondérance de la fonction acide: l'augmentation de la charge et la diminution qui en résulte des dimensions de E^{+3} aboutissent au renforcement de la liaison E—O.

2. Deuxième groupe. Pour tous les éléments du groupe II le nombre d'oxydation caractéristique est +2. Les atomes d'éléments du sous-groupe principal (Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra) possèdent deux électrons *s* sur la couche externe. En ce qui concerne le pouvoir réducteur, les éléments de ce sous-groupe sont moins énergiques que les métaux alcalins (les atomes de ces derniers sont plus grands). Toutefois, par suite de l'accroissement des rayons atomiques, Ca, Sr, Ba et Ra constituent des réducteurs actifs. Les ions Be^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} et Ra^{2+} étant des analogues des ions du sous-groupe du lithium présentent une configuration de gaz rares, mais diffèrent de E^+ par la charge et les rayons plus petits. Aussi leurs hydroxydes sont-ils moins forts que ceux des métaux alcalins. L'accroissement des rayons ioniques dans la suite Be^{2+}-Ra^{2+} se répercute dans le fait que si $Be(OH)_2$ est un composé amphotère et $Mg(OH)_2$ est une base faible, $Ca(OH)_2$ constitue une base forte et $Ba(OH)_2$ est une base très forte qui se dissout aisément dans l'eau ($Ba(OH)_2$ est un alcali, ce qui confirme sa dénomination de baryte caustique).

Les éléments du sous-groupe secondaire sont des réducteurs moins énergiques que ceux du sous-groupe principal, car leurs atomes ont des rayons relativement petits. De plus, les rayons des ions Zn^{2+}, Cd^{2+} et Hg^{2+} sont plus petits que ceux des ions d'éléments adjacents du sous-groupe principal (c'est la conséquence de l'existence d'une couche à 18 électrons). Les hydroxydes de ces métaux sont donc des bases faibles. $Zn(OH)_2$ est un composé amphotère [par là se manifeste la similitude avec $Be(OH)_2$], les propriétés amphotères de

$Cd(OH)_2$ sont moins accentuées, HgO est non amphotère *. Comme les éléments du sous-groupe du zinc terminent les éléments *d* (finissent les décades intercalaires), on observe dans leurs propriétés certains traits communs avec les éléments suivants du sous-groupe du Ga.

3. Troisième groupe. Pour les éléments du sous-groupe du bore (le thallium excepté) le nombre d'oxydation caractéristique est +3. A ce nombre correspond le composé du type $E(OH)_3$. Il se poursuit un affaiblissement subséquent (du groupe I au groupe II, du groupe II au groupe III) des propriétés basiques. Si LiOH est une base et $Be(OH)_2$ constitue un composé amphotère, $B(OH)_3$ est déjà un acide. Donc, avec le passage au IIIe groupe on se heurte pour la première fois à un élément donnant naissance à un acide (c'est en quoi le bore diffère de tous les éléments du IIIe groupe) et à des isopolyacides qui sont aussi caractéristiques du bore. Corrélativement à l'accroissementt des rayons ioniques des éléments de la suite $Al(OH)_3$-$Tl(OH)_3$, il se produit un renforcement des propriétés basiques. Si le degré de dissociation avec détachement des ions OH^- et H^+ est pratiquement le même pour $Ga(OH)_3$, dans $In(OH)_3$ la fonction base domine quelque peu, tandis que dans $Tl(OH)_3$ les propriétés amphotères se manifestent très faiblement. Ce qui frappe dans cette suite de composés, c'est le très faible renforcement des propriétés basiques. Cela est dû au fait que si les atomes d'éléments du troisième sous-groupe principal sont des analogues électroniques (leur couche électronique externe présente la structure s^2p), les ions B^{3+} et Al^{3+}, par contre, diffèrent fortement de Ga^{3+}, In^{3+} et Tl^{3+}. Dans les premiers les couches externes des atomes sont celles des gaz rares, tandis que les seconds possèdent des couches à 18 électrons contenant 10 électrons *d*. Par suite, l'accroissement des rayons des ions après l'aluminium devient moins sensible et, partant, conduit à un lent renforcement du caractère basique des composés. Comme dans le groupe précédent, on observe ici une similitude diagonale: les hydroxydes amphotères de Al et de Be ont des propriétés semblables.

On a déjà noté que parmi les éléments du sous-groupe du bore le thallium fait exception. Son nombre d'oxydation caractéristique est +1, de plus TlOH est une base forte, ce qui est dû au fait que parmi les composés du tellure les plus solides sont ceux dont les atomes ont des électrons sur l'orbitale *s*. Aussi pour Tl, comme pour les éléments de la 6e période qui le suivent, ce sont les électrons *p* qui deviennent en premier lieu des électrons de valence. Ce fait n'est pas propre à In et à plus forte raison à Ga. Ga^+ est un réducteur très énergique, tandis que Tl^{3+} est un puissant oxydant. TlOH est une base forte, ce qui est dû aux grandes dimensions de l'ion Tl^+ et à sa faible charge.

* Le composé $Hg(OH)_2$ n'est pas stable et se dissocie en HgO et H_2O.

Des éléments du sous-groupe secondaire (Sc, Y, La et Ac) le nombre d'oxydation caractéristique est aussi +3 et il leur correspond des composés du type $E(OH)_3$. Les atomes Sc, Y, La et Ac ne sont pas des analogues électroniques de B et Al : leur couche externe possède deux électrons *s*. Or, les ions B^{3+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} et Ac^{3+} sont des analogues électroniques et ils possèdent la structure électronique des gaz rares. Aussi la variation de propriétés des composés en passant de B à Ac est-elle plus régulière qu'en passant de B à Tl. En particulier, dans la série $B(OH)_3$-$Al(OH)_3$-$Sc(OH)_3$-$Y(OH)_3$-$La(OH)_3$-$Ac(OH)_3$ la fonction base se renforce plus vite: $Sc(OH)_3$ est une base faible presque sans signes amphotères, $La(OH)_3$ étant une base forte. Les grands rayons ioniques de La^{3+} et Ac^{3+} rendent la liaison E—O peu stable, ce qui rapproche par la force les hydroxydes de La^{3+} et de Ac^{3+} des hydroxydes du sous-groupe principal du groupe II.

Les lanthanides ont des propriétés remarquablement semblables. Le nombre d'oxydation +3 est caractéristique de ces corps, de même que le nombre +4 de Ce. Les hydroxydes de lanthanides $E(OH)_3$ sont, en règle générale, non amphotères; leurs propriétés basiques s'atténuent de Ce à Lu, ce qui est dû à la diminution des rayons ioniques (contraction lanthanidique). Vu que $r_{Ce^{4+}} < r_{Ce^{3+}}$, les propriétés basiques de $Ce(OH)_4$ doivent se manifester plus faiblement que dans $Ce(OH)_3$. De fait, $Ce(OH)_4$ est une base aux propriétés amphotères atténuées.

Les actinides présentent des nombres d'oxydation variant de +2 à +7. Avec l'accroissement du nombre atomique, c'est le nombre d'oxydation +3 qui devient caractéristique. On n'examinera les nombres d'oxydation et les combinaisons que de trois éléments les plus importants au point de vue pratique, Th, U et Pu. Le nombre d'oxydation caractéristique de Th est +4. $Th(OH)_4$ est une base non amphotère, ce qui est dû au très grand rayon ionique de Th^{4+}. Pour U le nombre d'oxydation le plus fréquent est +6. L'uranium est engagé dans l'hydroxyde d'uranyle $UO_2(OH)_2$, composé amphotère. L'hydroxyde d'uranyle renferme l'ion $(UO_2)^{2+}$ qui entre dans de nombreux composés contenant l'uranium au nombre d'oxydation +6, par exemple dans le chlorure d'uranyle UO_2Cl_2, le nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$, etc. La formation de ces composés est caractéristique de nombreux éléments aux nombres d'oxydation élevés. C'est ainsi que la formule de l'acide sulfurique peut être écrite sous forme de $SO_2(OH)_2$. On connaît des composés tels que SO_2F_2, SO_2Cl_2, etc., qui sont des analogues des sels d'uranyle. La formation de composés contenant $(EO_2)^{2+}$ est moins fréquente avec le soufre qu'avec l'uranium, car le rayon de S^{+6} est beaucoup plus petit que celui de U^{+6} ($r_{S^{+6}} = 0{,}30$ Å, $r_{U^{+6}} = 0{,}80$ Å), aussi S^{+6} retient-il habituellement non pas deux mais quatre ions oxygène, l'ion $(SO_4)^{2-}$ étant plus solide que l'ion $(UO_4)^{2-}$. La réaction de l'hydroxyde d'uranyle avec

les alcalis fournit des uranates $Me_2^+(UO_4)^{2-}$ et des diuranates $Me_2^+(U_2O_7)^{2-}$, et la réaction avec les acides, des sels d'uranyle. Le nombre d'oxydation caractéristique de Pu est +4. $Pu(OH)_4$ est une base moins forte que $Th(OH)_4$ (influence de la contraction actinidique).

4. Quatrième groupe. Si pour les éléments du sous-groupe du bore le nombre d'oxydation principal est +3 et c'est seulement dans des cas isolés qu'il devient +1 (et, de ce fait, les réactions d'oxydo-réduction associées au passage d'un état à un autre s'avèrent non typiques), pour les éléments du sous-groupe du carbone (C, Si, Ge, Sn, Pb), en accord avec la structure de la couche électronique externe, deux nombres d'oxydation (+2 et +4) sont fréquents. Le premier de ces nombres répond aux propriétés réductrices et le second, aux propriétés oxydantes. Avec le passage de C à Pb le nombre d'oxydation +2 devient de plus en plus fréquent et, partant, s'accroît la stabilité des substances contenant E^{+2}. Pour C et Si le nombre d'oxydation +2 ne se manifeste que pour un petit nombre de composés (pour CO, SiO par exemple); leur nombre d'oxydation caractéristique est +4. $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ et $Pb(OH)_2$ sont des composés amphotères. Leurs propriétés basiques se renforcent de Ge à Pb. Dans $Ge(OH)_2$ c'est l'ionisation acide qui domine et dans $Pb(OH)_2$, l'ionisation basique. Les corps dans lesquels sont engagés les ions Ge^{2+} constituent des réducteurs énergiques, tandis que les composés de Pb^{+4} sont de puissants oxydants.

Comme $r_{E^{+4}} < r_{E^{+2}}$, la liaison E^{+4}—O est plus forte que la liaison E^{+2}—O. Donc, les composés contenant le groupe E^{+4}—O—H manifestent des propriétés acides. Le carbone au nombre d'oxydation +4 donne l'acide carbonique H_2CO_3, acide très faible. H_4SiO_4, $H_2[Ge(OH)_6]$, $H_2[Sn(OH)_6]$ et $H_2[Pb(OH)_6]$ constituent des acides encore plus faibles. L'indice de coordination dans cette suite de composés, en corrélation avec l'augmentation de E^{+4}, croît de 3 (pour C^{+4}) à 6 (pour Pb^{+4}). Tous ces composés sont peu stables; ils se décomposent avec formation de l'eau, par contre, leurs sels sont tout à fait stables. La lenteur de l'atténuation des propriétés acides est due à la cause déjà mentionnée pour le troisième groupe. Les ions Ge^{4+}, Sn^{4+} et Pb^{4+} ont des couches à 18 électrons; aussi l'accroissement des rayons s'effectue-t-il lentement. Ici aussi se manifeste une similitude diagonale. C'est ainsi que Si^{+4} ressemble à B^{+3}. En particulier, cette similitude se manifeste dans le fait que pour le silicium comme pour le bore on connaît un grand nombre d'isopolycomposés.

Le bore forme une série de composés hydrogénés, phénomène non caractéristique d'autres éléments du troisième groupe. Par contre, dans le quatrième groupe la formation de composés hydrogénés est propre à tous les éléments. Cependant, leur stabilité dans le sous-

groupe s'abaisse brusquement. C'est ainsi que si le carbone forme un nombre énorme de composés hydrogénés, le silicium n'en possède que relativement peu, pour le germanium on en connaît plusieurs et pour l'étain, deux, tandis que pour Pb on n'est arrivé à obtenir qu'un seul — PbH_4 — qui d'ailleurs s'est avéré très peu stable. Par suite du nombre d'oxydation élevé des éléments du sous-groupe du carbone leurs composés hydrogénés ne constituent pas des acides.

Pour les éléments du sous-groupe secondaire (Ti, Zr et Hf) le nombre d'oxydation caractéristique est également +4. Les composés $E(OH)_4$ sont amphotères, leurs propriétés acides s'atténuent en passant de Ti à Hf.

5. Cinquième groupe. Pour les éléments du sous-groupe principal (N, P, As, Sb et Bi) dont la couche électronique externe présente la configuration s^2p^3, les nombres d'oxydation s'élèvent à trois: +5, +3 et —3.

Le nombre d'oxydation +5 avec le passage de l'azote au phosphore devient plus stable, ensuite la stabilité de E^{+5} s'atténue. Les formules des composés sont: HNO_3, H_3PO_4 (ou $H_4P_2O_7$, $(HPO_3)_3$ ainsi qu'un grand nombre d'autres isopolycomposés), H_3AsO_4 et $H[Sb(OH)_6]$. Comme on le voit, l'indice de coordination s'accroît de 3 à 6 avec le passage de l'acide nitrique à l'acide antimonique. HNO_3 est un oxydant puissant.

En passant de l'azote au bismuth, le nombre d'oxydation +3 devient de plus en plus stable et la fonction base du composé se renforce: HNO_2 et H_3PO_3 sont des acides, H_3AsO_3 est un composé amphotère dans lequel les propriétés acides dominent. $Sb(OH)_3$ est un composé amphotère à propriétés basiques dominantes, $Bi(OH)_3$ est un hydroxyde non amphotère. Ces composés peuvent manifester des propriétés aussi bien oxydantes que réductrices.

Les composés hydrogénés dans lesquels interviennent les éléments mentionnés ont pour formule $E^{-3}H_3$ et ne sont pas des acides. Ils sont des réducteurs. Le pouvoir réducteur s'accroît le long du sous-groupe.

Pour V, Nb et Ta constituant le sous-groupe secondaire, le nombre d'oxydation caractéristique est +5. Ils forment les acides faibles du type HEO_3; leur force diminue de V à Ta.

6. Sixième groupe. Les nombres d'oxydation typiques des éléments du sous-groupe principal (S, Se, Te et Po), en accord avec la configuration électronique de la couche externe, sont +6, +4 et —2. L'oxygène a pour nombre d'oxydation —2.

Les combinaisons contenant E^{+6} ont pour formule H_2SO_4, H_2SeO_4 et H_6TeO_6. Donc, en passant du sélénium au tellure, il se produit un accroissement de l'indice de coordination de 4 à 6. C'est la conséquence de l'augmentation des rayons dans la suite S^{+6}-Se^{+6}-Te^{+6}.

H_2SO_4 et H_2SeO_4 sont des acides forts, leur force étant presque égale. Quant à H_6TeO_6, c'est un acide faible. L'activité oxydante croît avec le passage de H_2SO_4 à H_2SeO_4 et s'atténue avec le passage à H_6TeO_6. Donc, la suite H_2SO_4-H_2SeO_4-H_6TeO_6 fournit un exemple type de périodicité secondaire. Aussi les propriétés de H_2SeO_4 ne constituent-elles pas une moyenne des propriétés de H_2SO_4 et de H_6TeO_6.

Les combinaisons contenant E^{+4} ont pour formule H_2EO_3 et sont des acides de force moyenne. Dans la suite H_2SO_3-H_2SeO_3-H_2TeO_3 il se produit une atténuation de la fonction acide, et l'acide tellureux manifeste même un caractère amphotère. Si H_2SO_3 est un réducteur assez énergique, H_2TeO_3 se caractérise par l'apparition des propriétés acides.

Les composés hydrogénés du type $E^{-2}H_2$ peuvent se dissocier avec libération de l'ion hydrogène. Corrélativement à l'accroissement des rayons ioniques, la fonction acide se renforce avec le passage de H_2S à H_2Te. H_2S, H_2Se et H_2Te sont des réducteurs énergiques; leur pouvoir réducteur s'accroît de H_2S à H_2Te.

Les éléments du sous-groupe secondaire Cr, Mo, W forment des composés répondant aux nombres d'oxydation allant de +2 à +6. Le nombre d'oxydation le plus typique est +6 et pour le chrome aussi +3. Les composés simples ont pour formule H_2EO_4. Ils sont tous des acides. Dans la suite H_2CrO_4-H_2MoO_4-H_2WO_4 la force des acides diminue. En outre, on connaît pour le nombre d'oxydation +6 un grand nombre d'isopolycomposés ($H_2Cr_2O_7$ par exemple). H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$ et leurs sels sont des oxydants puissants. Le pouvoir oxydant des composés E^{+6} décroît dans le sous-groupe. Le rayon de l'ion Cr^{3+} (0,63 Å) est proche du rayon de l'ion Al^{3+} (0,51 Å). C'est ce qui explique le caractère amphotère de $Cr(OH)_3$ et de $Al(OH)_3$.

7. Septième groupe. Le sous-groupe principal contient les halogènes: F, Cl, Br, I, At. Les halogènes libres sont des oxydants. Le premier élément du sous-groupe des halogènes, le fluor, est le plus puissant des oxydants connus. Il diffère sensiblement des autres éléments du sous-groupe et ne peut manifester que le nombre d'oxydation —1 *. HF en solution aqueuse est un acide de force moyenne.

Pour le chlore, le brome et l'iode le nombre d'oxydation le plus fréquent est —1, mais d'autres nombres d'oxydation peuvent aussi être observés. En solution aqueuse HE sont des acides; avec l'accroissement de r_{E^-} leur force augmente de HCl à HI. HE réagissent comme des réducteurs; dans la suite HCl-HBr-HI le pouvoir réducteur s'accroît.

* Y compris en combinaison avec l'oxygène. Aussi $O^{+2}F_2^-$ n'est-il pas un oxyde de fluor mais un fluorure d'oxygène.

Tout en donnant des composés au nombre d'oxydation —1, le chlore, le brome et l'iode peuvent être engagés dans des combinaisons aux nombres d'oxydation positifs. Parmi les composés les plus importants citons :

+1	+5	+7
$HClO$	$HClO_3$	$HClO_4$
$HBrO$	$HBrO_3$	
HIO	HIO_3	H_5IO_6

La stabilité des acides s'accroît avec l'augmentation du nombre d'oxydation ainsi qu'avec le passage de Cl à I. Suivant la verticale la force des acides diminue et suivant l'horizontale elle augmente. L'accroissement le plus important concerne les acides dérivés du chlore. De fait, si HIO est un composé amphotère, $HClO_4$ est le plus fort de tous les acides connus.

Comme il a été déjà dit plus haut, l'hydrogène peut également être associé aux halogènes, car il peut former des ions H^- qui, de même que les ions halogène (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, At^-), sont isoélectroniques aux atomes de gaz rares (respectivement à He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). A ce trait de ressemblance on peut ajouter l'état gazeux de l'hydrogène, la diatomicité de ses molécules, la facilité de substitution de l'hydrogène dans les composés organiques par des halogènes, le voisinage des énergies de décomposition des molécules H_2 et Hal_2, la commensurabilité des potentiels d'ionisation de l'hydrogène et des premiers potentiels d'ionisation des halogènes, etc. On ne peut bien entendu négliger la différence existant entre l'hydrogène et les halogènes (elle est due au fait que les halogènes étant des éléments *p*, forment des composés dont le nombre d'oxydation est supérieur à l'unité). Cependant, l'analogie entre les propriétés de l'hydrogène et des halogènes est plus importante qu'entre les propriétés de l'hydrogène et des métaux. Un argument de poids s'ajoute en faveur de cette assertion, celui de la mise en œuvre des méthodes de calcul comparatif. La figure 37 illustre l'application de ces méthodes ; on y confronte les températures et les chaleurs de fusion dans la série des halogènes. Le point figuratif de l'hydrogène s'est trouvé situé sur la droite des points correspondant aux halogènes. Il est donc correct de considérer l'hydrogène comme un analogue incomplet du fluor et de le disposer dans le tableau des éléments au-dessus de F et de ne le placer au-dessus de Li qu'entre parenthèses.

Les éléments du sous-groupe secondaire Mn, Tc, Re se caractérisent par la configuration électronique $(n-1)\,s^2p^6d^5ns^2$ et possèdent plusieurs nombres d'oxydation de +2 à +7. Du manganèse les nombres les plus caractéristiques sont +2, +4, +6 et +7. Y correspondent les composés suivants : $Mn^{+2}(OH)_2$, $Mn^{+4}(OH)_4$, $H_2Mn^{+6}O_4$ et $HMn^{+7}O_4$. En accord avec le schéma de Kossel, avec l'augmenta-

tion du nombre d'oxydation il se produit un renforcement de la fonction acide des composés: $Mn(OH)_2$ est une base, $Mn(OH)_4$ est une base très faible avec des propriétés amphotères atténuées (ce composé se décompose aisément en MnO_2 et H_2O), H_2MnO_4 et $HMnO_4$ sont des acides. $HMnO_4$ se décompose facilement en Mn_2O_7 et H_2O. H_2MnO_4 est un composé peu stable, mais ses nombreux sels sont tout à fait stables. Dans la suite Mn^{+2}-Mn^{+4}-Mn^{+6}-Mn^{+7} se renforcent

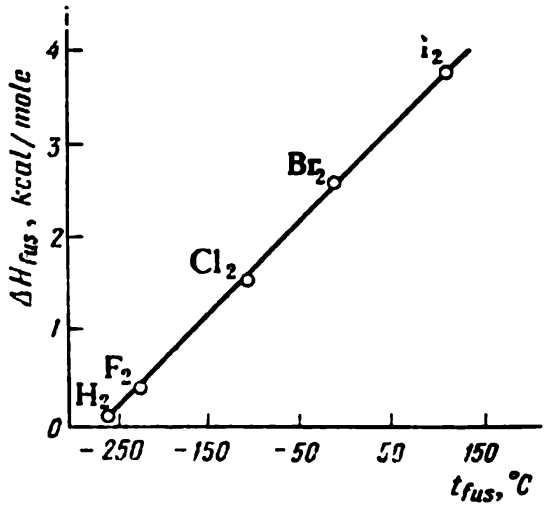


Fig. 37. Interdépendance entre les températures de fusion et les chaleurs de fusion des halogènes et de l'hydrogène

les propriétés oxydantes et s'atténuent les propriétés réductrices. $Mn^{+2}(OH)_2$ s'oxyde facilement, c'est-à-dire qu'il est un réducteur. Les sels de $HMnO_4$ sont des oxydants très puissants. Le nombre d'oxydation caractéristique de Tc et Re est +7. Les composés correspondants ont pour formule HEO_4. La force des acides et leur pouvoir oxydant diminuent dans les suites H_2MnO_4-H_2TcO_4-H_2ReO_4 et $HMnO_4$-$HTcO_4$-$HReO_4$.

8. **Huitième groupe.** Le sous-groupe principal du VIIIe groupe est constitué de gaz rares He, Ne, Ar, Kr, Xe et Rn. On considérait autrefois que les gaz rares ne pouvaient former des liaisons chimiques et manifestaient un nombre d'oxydation nul *. Cette conception a été réfutée en 1962 par Bartlett. On connaît maintenant plusieurs combinaisons de xénon et quelques composés de krypton et de radon (pour les autres gaz rares on n'a pas encore obtenu de composés). La stabilité des composés de gaz rares s'accroît avec l'augmentation du nombre atomique. Ce sont les composés de xénon qui sont le mieux étudiés. On a découvert leurs nombres d'oxydation : +2, +4, +6 et +8. Y correspondent, en particulier, les composés XeF_2,

* Anciennement on plaçait les gaz rares dans le groupe zéro qui ne possédait pas de sous-groupe secondaire. Par contre, dans le huitième groupe manquait le sous-groupe principal.

$XeOF_2$, XeO_3, $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$. Ces composés sont relativement stables et peuvent subsister à la température ambiante.

Le sous-groupe secondaire du groupe VIII peut être divisé en deux parties: la *famille du fer* (Fe, Co, Ni) et les *métaux de la mine de platine* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Leur nombre d'oxydation varie de +2 à +8.

De Fe, Co et Ni les nombres d'oxydation caractéristiques sont +2 et +3. Avec le passage de Fe à Ni les composés au nombre d'oxydation +3 deviennent moins stables. Corrélativement à une faible diminution des rayons ioniques au cours du passage de Fe à Ni, les propriétés basiques des hydroxydes s'atténuent. $E(OH)_2$ sont des bases non amphotères et $E(OH)_3$, des bases très faibles avec des propriétés amphotères très atténuées. Les composés de Fe^{2+} constituent des réducteurs de puissance moyenne. Dans la série Fe^{+2}-Co^{+2}-Ni^{+2} le pouvoir réducteur diminue. Dans la série Fe^{+3}-Co^{+3}-Ni^{+3} le pouvoir oxydant augmente.

On connaît pour le fer un composé au nombre d'oxydation +6, de formule H_2FeO_4; c'est un acide instable, mais plusieurs de ses sels ont été obtenus. Dans la série Fe^{+2}-Fe^{+3}-Fe^{+6} il se produit un accroissement du pouvoir oxydant. Il est particulièrement sensible lorsqu'on passe du nombre d'oxydation +3 au nombre d'oxydation +6.

Pour les métaux de la mine de platine on connaît plusieurs nombres d'oxydation. Du platine, en particulier, les nombres d'oxydation caractéristiques sont +2 et +4. L'hydroxyde $Pt(OH)_2$ est non amphotère (le rayon de l'ion Pt^{2+} est grand). Le composé $Pt(OH)_4$ est amphotère, il réagit avec les acides aussi bien qu'avec les alcalis. Le nombre d'oxydation le plus élevé +8 n'est connu que pour Ru et Os et se manifeste dans les composés RuO_4 et OsO_4.

Outre les variations régulières de propriétés dans chacune des deux familles d'éléments, on peut étudier les variations de propriétés dans les trois sous-groupes, c'est-à-dire suivant la verticale. C'est ainsi que dans la série Fe^{+6}-Ru^{+6}-Os^{+6} il se produit un fort affaiblissement des propriétés oxydantes: si K_2FeO_4 est un oxydant très fort ($Fe^{+6} \rightarrow Fe^{+3}$), K_2RuO_4 est réduit facilement (en RuO_2), tandis que K_2OsO_4 s'oxyde aisément (en OsO_4). Si FeO_4 est un composé inexistant, RuO_4 se décompose (après chauffage) avec explosion, OsO_4 par contre bout sans se décomposer.

9. Quelques conclusions. En généralisant l'information sur les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des composés aux liaisons E—O—H et E—H, on est en mesure d'aboutir à une série de conclusions. Si l'on considère un nombre d'oxydation quelconque, on voit alors dans chaque sous-groupe, du haut en bas, s'accentuer les propriétés basiques et s'atténuer les propriétés acides. Avec l'élévation du nombre d'oxydation de l'élément concerné ses fonc-

tions base s'atténuent, tandis que ses fonctions acide se renforcent. A mesure qu'on passe aux groupes de numéro atomique plus élevé, on constate une tendance à l'apparition de plusieurs nombres d'oxydation, même de nombres négatifs, qui avec l'accroissement de l'affinité électronique deviennent de plus en plus typiques (dans les sous-groupes principaux). L'accroissement de variantes de nombres d'oxydation se traduit par l'élévation de la probabilité de déroulement de réactions d'oxydo-réduction et par l'accroissement de leur diversité.

On a déjà noté qu'avec le passage du groupe I au groupe VII l'écart entre les propriétés des éléments des sous-groupes principal et secondaire diminue, puis croît et devient assez sensible. Toutefois, la différence n'est grande que pour de petits nombres d'oxydation et devient minime pour de grands nombres. C'est ainsi que le chlore ($1s^22s^22p^63s^23p^5$) et le manganèse ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$) n'ont rien de commun, de même les composés de Cl^+ ($1s^22s^22p^63s^23p^4$) et de Mn^{+2} ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$) n'ont pas de propriétés semblables, par contre les composés de Cl^{+7} ($1s^22s^22p^6$) et de Mn^{+7} ($1s^22s^22p^63s^23p^6$) doivent posséder des propriétés communes, ce qui a justement lieu en réalité.

Ainsi donc, quoique le schéma de Kossel soit une approximation qui est d'autant plus grossière que le nombre d'oxydation des éléments est élevé, toutefois, il permet non seulement de classifier l'énorme information sur les propriétés des composés les plus importants, mais également de procéder à des prévisions variées. Aussi peut-on assimiler l'exposé fait plus haut à une chimie minérale en miniature, à son esquisse pour ainsi dire.

CHAPITRE 4

SIGNIFICATION DE LA LOI PÉRIODIQUE

Engels a qualifié la découverte par Dmitri Mendéléïev de la loi périodique d'« exploit scientifique ». Aujourd'hui, quand la loi périodique nous est déjà enseignée à l'école secondaire comme une des lois essentielles de la nature, il est difficile d'apprécier et de ressentir tout le génie de la généralisation faite par Mendéléïev. A l'époque de la formulation de la loi périodique on ne connaissait que 63 éléments dont les poids atomiques et les valences étaient, pour nombre d'entre eux, établis de façon erronée. Néanmoins, en se basant sur la loi périodique, Mendéléïev a modifié les valences, corrigé les poids atomiques de nombreux éléments et disposé une série d'éléments dans le tableau en dépit des conceptions régnant à l'époque sur leurs similitudes sans céder à la tentation de corriger les écarts apparents (comme on le sait maintenant). Plus encore, il a prédit l'existence de nombreux éléments et même indiqué, pour quelques-uns d'entre eux, les propriétés des principaux composés.

Avant la découverte de Mendéléïev on étudiait les propriétés de différents éléments sans rechercher leur liaison mutuelle. La loi périodique a rassemblé l'énorme mais disparate quantité de faits accumulés par les chimistes en un système harmonieux. La mise en ordre des faits recueillis par la science sur la base de la loi périodique est intensément poursuivie aussi actuellement.

L'objectif de la véritable science est sans conteste de connaître pour prédire, mais la signification de la loi périodique ne se borne pas à la possibilité d'apprécier la grande quantité de valeurs de constantes physico-chimiques de corps simples et de leurs combinaisons, qui sont nécessaires à la théorie comme à la pratique. Le nombre colossal de lois embrassées par la loi périodique permet d'avance de prédire le comportement des substances dans les divers processus ainsi que les particularités de la marche des réactions chimiques. En se développant, la chimie découvre un nombre croissant de ces lois. La loi périodique fournit au chercheur comme à l'ingénieur la possibilité d'embrasser le tableau général de variation des propriétés des substances, leur similitude et différence. La compréhension de

ce fait est indispensable pour résoudre de nombreux problèmes scientifiques et pratiques.

C'est seulement sur la base de la loi périodique qu'il est devenu possible d'établir la structure des atomes d'éléments. De manière analogue au fil d'Ariane qui aida le héros de la mythologie grecque de sortir du labyrinthe, la loi périodique a permis de voir clair dans la structure de l'atome et de résoudre le problème beaucoup plus embrouillé par la nature que ne l'était le labyrinthe de la légende.

Il faut noter que malgré l'importance énorme pour la science des notions sur la structure de l'atome, ces dernières ne peuvent se substituer à la loi périodique. La loi périodique permet de prédire et de calculer les propriétés d'éléments et de leurs composés qui ne peuvent encore être calculées théoriquement en partant des données sur la structure électronique des atomes et des molécules. Il est évident que le développement ultérieur de la science aboutira à l'accroissement des possibilités de calcul théorique, mais il est également clair que ce développement amènera à l'étude d'un nombre encore plus grand de substances et de propriétés ; aussi l'écart entre ce qu'il est possible de calculer sur la base de la théorie de la structure des atomes et des molécules et ce que permet d'obtenir la loi périodique subsistera toujours. Suivant les principes du matérialisme dialectique la chimie ne peut être réduite à la physique. Toutes les lois de la physique s'appliquent à la chimie, toutefois, la chimie possède une série de lois qui lui sont propres. La plus importante d'entre elles est la loi périodique.

La loi périodique et la classification périodique des éléments, bien que découvertes à l'époque où l'atome était considéré comme indivisible, constituent une généralisation fondamentale. Sous forme d'une loi simple elle traduit une grande diversité des lois les plus compliquées de la nature. Tout le développement ultérieur de la science : la découverte de nouveaux éléments, l'établissement de leurs propriétés et de celles des composés dans lesquels ils sont engagés, la découverte de la radioactivité, de l'isotopie, de la structure complexe de l'atome, de la radioactivité artificielle et d'autres nombreux progrès de la science, n'a fait que confirmer la validité de la loi périodique en révélant ses nouveaux aspects, en étendant et en approfondissant son contenu. Les mots prophétiques de Mendéléïev « ... l'avenir ne menace pas de détruire la loi périodique mais promet seulement d'y ajouter des superstructures et des développements », se sont ainsi avérés exacts.

La loi périodique est la quintessence de la science chimique, c'est la base qui permet de relier et de comprendre le volume immense des faits concrets, c'est une source inépuisable de nouvelles découvertes et généralisations. Le tableau périodique des éléments, écrivait Niels Bohr, est le « fil conducteur pour les chercheurs en chimie, en physique, en minéralogie, en technique ». Cette loi contribua énor-

mément au développement de la géologie, de la géochimie, de la physique nucléaire, de l'astronomie, de la cosmogonie. La loi périodique est une de ces lois générales de la nature qui enrichissent sans cesse la science. C'est en quoi réside son importance énorme pour toute la science.

Il est également difficile de surestimer le rôle philosophique de la loi périodique. On y trouve l'expression de l'interrelation et de l'interdépendance des phénomènes. Tous les éléments sont liés, tels des maillons d'une même chaîne. Chaque élément ne peut être étudié qu'en liaison avec les autres éléments, le tableau périodique ne peut être embrassé que sous l'angle des propriétés de chaque élément.

Il est difficile de citer une loi de la nature qui indiquerait aussi clairement que des variations quantitatives (accroissement de Z) aboutissent à des variations qualitatives, l'apparition de nouvelles propriétés d'éléments et de leurs combinaisons.

En étudiant le tableau périodique des éléments, on constate à maintes reprises qu'il contient des exemples parlants confirmant la loi de l'unité et de lutte des contraires qui est à la base de la dialectique : les périodes réunissent les éléments aux propriétés contraires, tandis que les éléments peuvent, suivant les conditions, réagir de façon différente. C'est ainsi, par exemple, que le soufre peut être un oxydant et un réducteur, l'arsenic par certaines propriétés se rapproche des métaux et par d'autres, des non-métaux, etc.

Mendéléïev a souligné à maintes reprises que la loi périodique a révélé des similitudes, c'est-à-dire la communauté de traits, des éléments qui semblaient absolument étrangers l'un à l'autre. C'est ainsi que le métal manganèse et le non-métal typique chlore ont pour nombre d'oxydation $+7$, nombre pour lequel leurs composés (Mn_2O_7 et Cl_2O_7, $KMnO_4$ et $KClO_4$, etc.) présentent de grandes similitudes. Or, ce n'est pas dû au hasard, mais est conforme à la loi, car ces deux éléments appartiennent au VIIe groupe. Des éléments tels que le sodium et le fluor qui, semblaient être radicalement différents, sont en fait tous deux monovalents, ce qui est aussi en accord avec la loi périodique.

On peut également fournir de nombreuses confirmations de la troisième loi fondamentale de la dialectique, la loi de la négation de la négation. Limitons-nous à un seul exemple, le passage d'une période à une autre lié à l'apparition d'une nouvelle couche électronique, n'est que la reprise, au cours de l'évolution, d'étapes passées à un niveau plus élevé.

TROISIÈME PARTIE

STRUCTURE DES MOLÉCULES ET LIAISON CHIMIQUE

INTRODUCTION

1. Molécules, ions, radicaux libres. Les atomes d'éléments peuvent former trois espèces de particules intervenant dans les processus chimiques : les molécules, les ions et les radicaux libres.

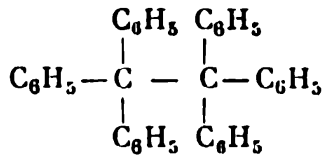
On appelle *molécule* la plus petite particule neutre de la substance considérée, possédant ses propriétés chimiques et capable d'exister à l'état libre. On distingue des molécules *monoatomiques*, *diatomiques*, *triatomiques*, etc., en général des molécules *polyatomiques* (*à atomes multiples*). Dans les conditions ordinaires les molécules monoatomiques composent les gaz rares. Les molécules de composés macromoléculaires contiennent au contraire plusieurs milliers d'atomes.

L'*ion* est une particule chargée constituée par un atome ou un groupement d'atomes chimiquement liés et possédant un excès (anions) ou un défaut (cations) d'électrons. Dans une substance les cations (ions positifs) coexistent toujours avec les anions (ions négatifs). Vu que les forces électrostatiques agissant entre les ions sont grandes, il est impossible d'accumuler au sein d'une substance un excès plus ou moins sensible d'ions de même signe.

On appelle *radical libre* une particule possédant des valences non saturées (on donnera plus loin la définition de la valence sur la base de conceptions électroniques). Par exemple, CH_3 et NH_2 sont des radicaux libres. Dans les conditions ordinaires les radicaux libres ne peuvent, en général, subsister très longtemps. Ces particules jouent un rôle très important dans les phénomènes chimiques. De nombreuses réactions deviennent impossibles sans la participation des radicaux libres. A des températures très élevées (par exemple dans l'atmosphère solaire) les seules particules diatomiques y pouvant exister sont des radicaux libres (CN, OH, CH et quelques autres). Un grand nombre de radicaux libres sont contenus dans la flamme.

On connaît des radicaux libres de structure plus complexe qui sont relativement *stables* et peuvent exister dans les conditions ordinaires. Tel est, par exemple, le radical triphénylméthyle, par la découverte duquel débuta l'étude des radicaux libres.

En 1900, le chimiste américain M. Gomberg chercha à obtenir l'hexaphényléthane



A cette fin il utilisa la réaction entre le triphénylchlorométhane $(C_6H_5)_3CCl$ et le zinc (le cuivre ou l'argent) finement dispersé. Du fait de l'interaction entre le métal et le chlore les molécules de triphénylchlorométhane auraient dû libérer une liaison et les radicaux formés auraient dû se lier l'un à l'autre en donnant l'hexaphényléthane (réaction de Wurtz-Fittig).

Cependant, Gomberg obtint un produit dont les propriétés s'avérèrent différentes de celles des hydrocarbures. C'étaient des cristaux incolores qui donnaient par dissolution des solutions de couleur jaune vif. Ces dernières réagissaient aisément avec l'iode, l'oxygène de l'air ainsi qu'avec d'autres corps. En s'appuyant sur ces faits, Gomberg émit l'hypothèse que l'hexaphényléthane se décompose en formant un radical libre, le triphénylméthyle:

$$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C$$

Les recherches ultérieures montrèrent que cette réaction a réellement lieu bien que de manière différente de celle supposée par Gomberg. La dissociation de l'hexaphényléthane en triphénylméthyle ne devient sensible qu'aux températures de 50 à 100 °C.

Une des raisons de la stabilité relative du triphénylméthyle sont les *empêchements stériques*: les grandes dimensions du groupement phényle C_6H_5 gênent l'union des radicaux en molécules d'hexaphényléthane (d'autres causes de la stabilité du triphénylméthyle seront traitées plus loin).

On connaît aussi d'autres radicaux libres stables qui rappellent le triphénylméthyle.

2. Historique du développement des notions sur la liaison chimique et la valence. La première tentative d'élaboration de la théorie de la liaison chimique remonte au début du XIXe siècle quand Torbern Bergman et Claude Berthollet émirent l'idée que la tendance des particules à entrer en interaction * était due à l'action de forces de gravitation universelle agissant entre elles. Or, il s'est avéré que l'affinité chimique n'est pas proportionnelle aux masses des atomes se groupant en molécules. Par exemple, l'atome de mercure est 200 fois plus lourd que l'atome d'hydrogène, mais l'eau est un composé beaucoup plus stable que l'oxyde de mercure (compléter cet exemple par d'autres en comparant, par exemple, la solidité de la combinaison

* Cette tendance est généralement définie par l'expression *affinité chimique*, dénomination remontant à l'époque où régnait l'alchimie.

d'un élément donné avec celle de la série d'autres éléments entrant dans le même sous-groupe du tableau périodique). En outre, les forces d'attraction agissent à toutes distances, tandis que l'influence de forces chimiques ne se manifeste qu'à la distance de 0,5 à 3 Å. Les premières ne sont pas grandes et diminuent en raison inverse du carré de la distance. Les secondes sont énormes (elles sont à peu près 10^{33} fois plus grandes que les forces gravitationnelles) et dans nombre de cas diminuent avec la distance de façon inversement proportionnelle à une puissance de beaucoup supérieure au carré. La force d'attraction est une force qui n'est jamais saturée, la matière constitue d'énormes accumulations d'atomes (en particulier, sous forme de planètes). Or, par exemple, à l'atome d'hydrogène, réuni à un autre atome d'hydrogène, on ne peut ajouter un troisième atome d'hydrogène vu que les *forces chimiques se caractérisent par un degré de saturation*. De plus, à la différence des forces de gravitation les forces chimiques sont habituellement associées à une certaine direction dans l'espace. Si la force de gravitation, en conformité avec la loi de Newton, s'exerce sur tous les corps, l'*influence des forces chimiques est spécifique*: l'atome de chlore est lié à l'atome de sodium par des liens solides et à l'atome de chlore par des liens moins forts, tandis qu'avec l'atome d'hélium il n'a aucun lien. Si, en outre, l'on tient compte de l'influence exercée sur la solidité de la liaison chimique par les facteurs extérieurs (en particulier, de la température), il deviendra alors évident pourquoi la *théorie gravitationnelle* de Bergman-Berthollet s'est avérée non viable.

Elle céda la place à la *théorie électrochimique* du savant suédois Jacob Berzelius (1810). D'après cette théorie, l'atome de chaque élément possédait deux pôles, positif et négatif: dans certains atomes dominait le pôle positif et dans d'autres, le pôle négatif. La combinaison du magnésium électropositif avec l'oxygène électronégatif s'expliquait, du point de vue de la théorie de Berzelius, par l'attraction de pôles opposés dominant dans ces substances. Si une compensation partielle des charges avait lieu, le produit de la réaction ne les perdrait pas complètement. C'était la raison de la formation de molécules complexes (par exemple de la molécule de carbonate de magnésium à la suite de l'association de MgO « positif » à CO_2 « négatif »).

La théorie de Berzelius était le développement des idées de Davy (1806), d'après lequel la liaison chimique était le résultat de l'attraction mutuelle de corps à charges opposées. La théorie électrochimique, à première vue, paraît vraisemblable et semble recevoir une confirmation dans l'électrolyse: l'électrolyse redonne, pour ainsi dire, aux atomes la polarité perdue au cours de la formation du composé. Mais dans cette approche, écrivait Hegel à propos de la théorie de Berzelius, « les variations impliquées par un processus chimique du poids spécifique, de la cohésion, de la configuration, de la cou-

leur, etc., de même que les variations de propriétés acides, caustiques, alcalines, etc., sont laissées sans attention, et tout disparaît dans l'abstraction électrique. N'accusons donc pas les philosophes « de procéder à des généralisations en partant des faits singuliers et de se lancer dans de vaines abstractions » si les physiciens se permettent de sacrifier toutes les propriétés matérielles mentionnées au bénéfice de l'électricité positive et négative ». Et, de fait, bientôt la théorie électrochimique s'était vue abandonnée par les scientifiques, car l'existence de molécules solides composées d'atomes de polarité identique (H_2 et Cl_2 par exemple) et la réalisation de processus (Dumas, 1834) dans lesquels les éléments de polarité différente selon la théorie de Berzelius se substituaient mutuellement dans les composés, s'avérèrent en contradiction flagrante avec cette dernière.

Dans les années quarante du siècle passé les chimistes français Jean-Baptiste Dumas et Charles Gerhardt formulèrent la *théorie des types*. D'après cette théorie, les propriétés chimiques des corps étaient liées par l'analogie du groupement de leurs molécules et ne dépendaient presque pas de la nature des atomes. C'était une tentative d'élaboration d'une théorie chimique en fonction de données seules de la composition des corps. On étudiait différents composés organiques comme des combinaisons de plusieurs substances inorganiques. C'est ainsi que l'alcool éthylique C_2H_5OH et l'éther diéthylique $C_2H_5—O—C_2H_5$ étaient rattachés au type H_2O, on les assimilait à des produits de substitution respectivement d'un atome d'hydrogène par le groupement C_2H_5 et de deux atomes d'hydrogène par deux groupements C_2H_5. De façon analogue, on rattachait CH_3NH_2 et $(CH_3)_2NH$ au type NH_3, etc.

C'est de cette manière qu'a été réalisée la classification systématique des corps, mais d'après un critère tout à fait formel. On est même arrivé, dans le dessein d'adapter « au lit de Procuste » les types de nombreux composés nouvellement découverts, à utiliser pour une même substance des formules différentes (suivant la réaction dans laquelle elle intervenait). Dans son traité de chimie organique Gerhardt écrivait : « ...en attachant à un corps une formule déterminée, on y dissimule souvent les relations chimiques qu'une autre formule permettrait de comprendre ». Les tentatives entreprises pour retrouver la structure des molécules étaient écartées comme inaccessibles à la raison, vu l'impossibilité de pénétrer à l'intérieur de l'infiniment petit. On considérait que l'étude de la substance dans les phénomènes chimiques ne permettait d'établir que son passé et son avenir et non pas son présent : la nitration de C_6H_6, c'est le passé du nitrobenzène et sa réduction en $C_6H_5NH_2$, c'est son avenir.

Mais sous peu apparaît une recherche dont les résultats ont conduit à l'idée que la molécule pouvait posséder une structure déterminée. En 1852, le chimiste anglais Edouard Frankland en s'appuy-

ant sur l'étude de la formation de certains composés organométalliques [CH_3Na, $(CH_3)_2Hg$, $(CH_3)_3Al$, $(CH_3)_4Sn$, etc.] a introduit la notion de *valence*, qui exprime numériquement la capacité de l'atome d'un élément donné de se combiner avec un nombre déterminé d'atomes d'un autre élément. En adoptant pour l'hydrogène une valence égale à l'unité, on peut considérer que la valence des autres éléments est le nombre indiquant à combien d'atomes d'hydrogène (ou d'un autre élément monovalent) peut s'associer l'atome d'un élément donné.

La valence est fonction de l'état dans lequel se trouve l'élément concerné, de la nature de l'élément entrant en réaction avec lui, des conditions de l'interaction. Tous les éléments peuvent être divisés en deux familles dont l'une comprendra les éléments aux valences constantes (on y rattache, par exemple, le sodium) et l'autre, les éléments aux valences variables (le phosphore, le soufre, etc.).

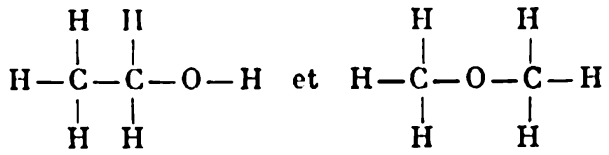
3. Théorie de la structure chimique de Boutlérov. En 1861, le chimiste russe Alexandre Boutlérov a proposé une théorie dont l'essence peut être formulée ainsi :

1° les atomes dans la molécule se groupent dans un ordre déterminé ;

2° l'association des atomes s'effectue en accord avec leur valence ;

3° les propriétés de la substance sont fonction non seulement de la nature des atomes et de leur quantité, mais également de leur disposition, c'est-à-dire de la structure chimique des molécules.

Cette théorie a expliqué l'existence de la grande variété de substances organiques et a porté le coup de grâce à la théorie agnostique des types. Boutlérov a montré que la structure interne des molécules peut être connue et se prête à une représentation rationnelle. En étudiant les transformations chimiques, il devient possible, sur la base de la théorie de Boutlérov, de reconnaître la structure des molécules. Cette théorie a indiqué les *méthodes de recherche chimiques de la constitution de la matière*. Par exemple, la molécule d'alcool éthylique a pour formule C_2H_6O dont la structure, compte tenu de la valence, peut se présenter sous deux variantes :



L'étude des réactions chimiques de l'alcool éthylique montre que sa molécule possède la première des structures indiquées. C'est ainsi qu'en soumettant l'alcool à l'action du sodium métallique, on n'aboutit qu'à la substitution d'un seul atome d'hydrogène :

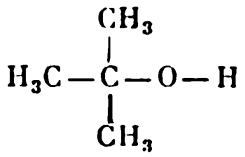
$$2C_2H_6O + 2Na = 2C_2H_5NaO + H_2$$

ce qui est en accord avec la première formule dans laquelle un des atomes d'hydrogène diffère de tous les autres puisqu'il est lié à l'oxygène et non pas au carbone.

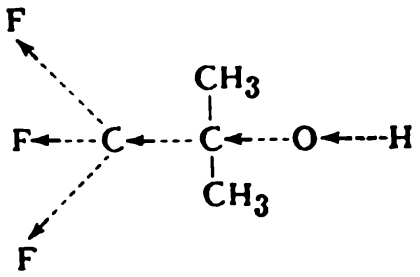
Durant le siècle écoulé après la création de la théorie de la structure chimique, grâce à un travail persévérant des scientifiques on établit les formules structurales de plusieurs milliers de substances organiques et organo-élémentaires. L'établissement de formules de certaines de ces substances fut très laborieux. C'est ainsi que pour obtenir la formule de la quinine, il fallut plus de 60 années. Le problème fut résolu par collaboration de chercheurs de nombreux pays.

L'étude ultérieure de la structure des molécules effectuée à l'aide de méthodes physiques mises au point au XXe siècle (quelques-unes d'entre elles sont décrites plus loin) confirma de façon éclatante la disposition des atomes au sein des molécules découverte au moyen de la théorie de Boutlérov. Donc, la théorie de Boutlérov a posé les bases de l'étude moderne de la structure des molécules.

La théorie de la structure chimique avait introduit dans la science la notion de l'*influence réciproque des atomes* au sein des molécules qui s'est avérée très avantageuse. Il est apparu que dans la molécule non seulement interagissent les atomes liés directement entre eux, mais encore se manifeste une influence réciproque de tous les atomes. Il est évident que l'effet dû à l'influence réciproque des atomes non liés directement dans la molécule (*effet inductif*) est relativement faible. Toutefois, en maintes occasions il devient important. C'est ainsi que si dans l'alcool buthylique tertiaire



on substitue le fluor à tous les atomes d'hydrogène de l'un des méthyles, l'alcool acquiert les propriétés d'un acide. C'est la conséquence du fait que le fluor, qui jouit d'une grande affinité électronique, attire fortement les électrons et son introduction dans la molécule entraîne le déplacement des électrons le long de la chaîne d'atomes :



Ce déplacement s'amortit à mesure qu'on s'éloigne de l'atome ayant impliqué l'effet inductif.

Enfin, la théorie de Boutlérov a permis d'expliquer le phénomène d'*isomérie*, découvert en 1823 par von Liebig et Wöhler et qui a contribué de son côté à l'élaboration de la théorie de la structure chimique. Ce phénomène consiste dans l'existence de plusieurs composés ayant la même formule brute mais des propriétés différentes du fait que leurs molécules possèdent des structures différentes. L'idée de l'existence de tels corps remonte aux recherches entreprises par Lomonossov. Dans son ouvrage *Sur l'éclat métallique* (1745) il a écrit que l'une des causes possibles de la variation des propriétés de la substance est la modification de la disposition de ses parties constituantes.

On connaît deux types d'isomérie : l'*isomérie structurale* et l'*isomérie spatiale* (ou *stéréo-isomérie*).

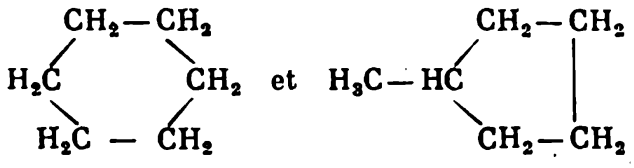
4. Isomérie structurale. L'isomérie structurale est conditionnée par une alternance différente des liaisons entre atomes dans la molécule. Il existe plusieurs variantes d'isomérie structurale.

Si les molécules diffèrent par la disposition des atomes de carbone édifiant leur squelette, on parle alors d'*isomérie due au squelette carboné* (ou d'*isomérie de chaîne*). Voici un exemple :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \text{et} \quad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

n-pentane méthyl-2-butane

Le nombre de tels isomères s'accroît très rapidement avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la molécule. C'est ainsi que si pour C_6H_{14} il y a 6 isomères, pour $C_{20}H_{42}$ ils sont au nombre de 366 319. Or, actuellement on connaît des composés de formule $C_{100}H_{202}$! L'isomérie liée à la variation du squelette carboné peut être montrée sur d'autres exemples. En voici l'un d'eux :



cyclohexane méthylcyclopentane

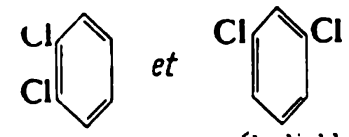
Les molécules ayant le même squelette carboné mais des positions différentes de *groupements fonctionnels* * sont appelées *isomères de position*.

* On entend sous *groupements fonctionnels* des groupements d'atomes (on y rapporte les groupements —OH, $-NO_2$, $-NH_2$, —COOH, $-SO_3H$, etc.) qui déterminent essentiellement le comportement chimique de la substance et, partant, l'appartenance à telle ou telle classe de composés.

Parmi ces isomères citons par exemple

$$CH_3-CH_2-CH_2OH \quad et \quad CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

alcool *n*-propylique — alcool isopropylique



orthodichlorobenzène — métadichlorobenzène

Il faut remarquer que Boutlérov, en partant de sa théorie, a prédit l'existence de l'alcool buthylique tertiaire et a synthétisé pour la première fois cet isomère à partir de l'alcool *n*-buthylique (par la réduction duquel il a obtenu l'unique isomère du butane, l'isobutane).

L'existence dans les molécules de radicaux différant par leur composition et structure et qui sont liés à l'atome non carbonique conduit à un troisième type d'isomérie structurale, la *métamérie*. C'est ainsi que

$$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3 \quad et \quad CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

éther méthylpropylique — éther diéthylique

ont la même formule brute mais diffèrent par la composition des radicaux liés à l'oxygène.

Les isomères structuraux forment également les substances aux groupements fonctionnels variés. En guise d'exemple citons :

$$CH_3COOH \quad et \quad CH_2(OH)-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}$$

acide acétique — aldéhyde glycolique

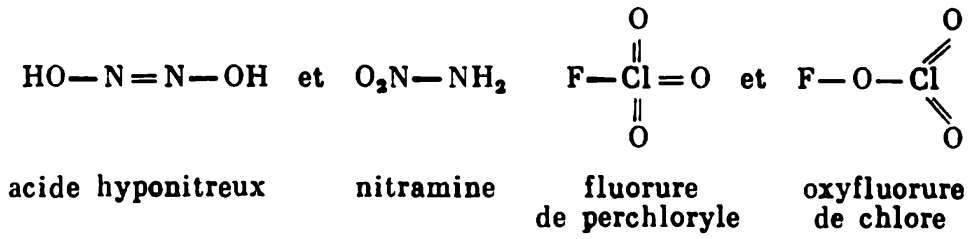
Un type d'isomérie particulier est l'*isomérie dynamique* ou *tautomérie*, quand les deux formes isomères se transforment facilement l'une dans l'autre et sont en équilibre l'une avec l'autre. Ce phénomène, résultant logiquement des idées de Boutlérov sur les interrelations dynamiques des atomes dans la molécule, a été prévu et expliqué en 1862 par l'auteur de la théorie de la structure chimique.

On peut illustrer le phénomène de tautomérie sur l'exemple de l'équilibre céto-énolique, en particulier sur

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2$$

forme cétonique — forme énolique

Il ne faut pas s'imaginer que l'isomérie structurale est propre aux seuls composés organiques. Elle se rencontre également parmi les corps non organiques. Voici deux exemples:



Les succès du développement de la physique atomique des dernières décennies ont abouti à la découverte d'une nouvelle forme d'isomérie que l'on peut appeler *isomérie isotopique*. En guise d'exemples on peut se servir de molécules $\overline{C}H_3COOH$ et $CH_3\overline{C}OOH$ marquées au carbone radioactif: la première dans le méthyle CH_3 et la seconde, dans le carboxyle COOH.

C'est seulement grâce aux travaux de Boutlérov qu'il s'est avéré possible d'embrasser par une théorie unique tous les types d'isomérie structurale. Avant l'élaboration de cette théorie les faits isolés d'isomérie « erraient abandonnés » (suivant l'expression de von Liebig) dans la science.

Dans le phénomène d'isomérie se manifeste une des formes de passage des variations quantitatives aux variations qualitatives: quand le nombre d'atomes atteint dans la molécule une quantité déterminée, on voit surgir la possibilité de leur groupement.

5. Stéréo-isomérie. En 1874, une contribution importante a été apportée à la théorie de Boutlérov. Indépendamment l'un de l'autre, le physicien néerlandais Jacobus Van't Hoff et le chimiste français Achille Le Bel émirent l'hypothèse que les quatre valences du carbone se disposent de façon déterminée dans l'espace, à savoir les valences de l'atome de carbone sont dirigées vers les sommets d'un *tétraèdre* au centre duquel se trouve l'atome de carbone (fig. 38) *. Les angles entre toutes les liaisons sont dans ce cas égaux et valent 109° 28′. Cette assertion signifie que si l'on réunit par des droites le centre de l'atome de carbone C aux centres des atomes qui l'environnent dans la molécule, les lignes de liaison seront alors dirigées vers les sommets du tétraèdre au centre duquel est situé l'atome C. C'est de la sorte qu'était apparue la représentation spatiale de la structure ou configuration moléculaire, qui s'est par la suite développée en une branche de la chimie appelée *stéréochimie*.

* Le tétraèdre est une pyramide dont les faces et la base sont des triangles équilatéraux.

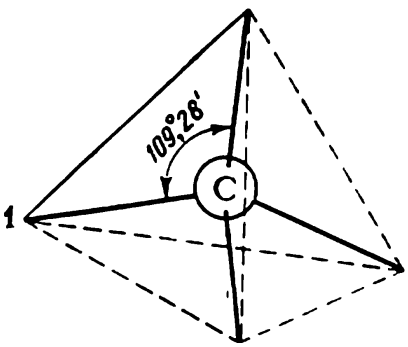


Fig. 38. Disposition spatiale des valences de l'atome de carbone

En s'appuyant sur leur hypothèse, Van't Hoff et Le Bel ont abouti à la conclusion qu'il peut exister un type d'isomérie particulier, l'*isomérie optique*.

Etudions l'atome de carbone relié à quatre atomes ou groupements d'atomes qu'on désignera par les lettres *A*, *B*, *D* et *E* (fig. 39). Un tel atome est dit *asymétrique*. Comme on le voit sur la figure 39, deux variantes de structure sont possibles dans ce cas, *a* et *b*; la structure *a* étant, pour ainsi dire, l'image réfléchie de la structure *b*. Puisque toutes les distances interatomiques de même que tous les angles entre liaisons des deux structures sont absolument pareils, selon la théorie de Boutlérov, les propriétés chimiques de ces isomères doivent être identiques.

L'existence de certaines substances en plusieurs formes, indiscernables quant à leurs propriétés chimiques, avait été constatée

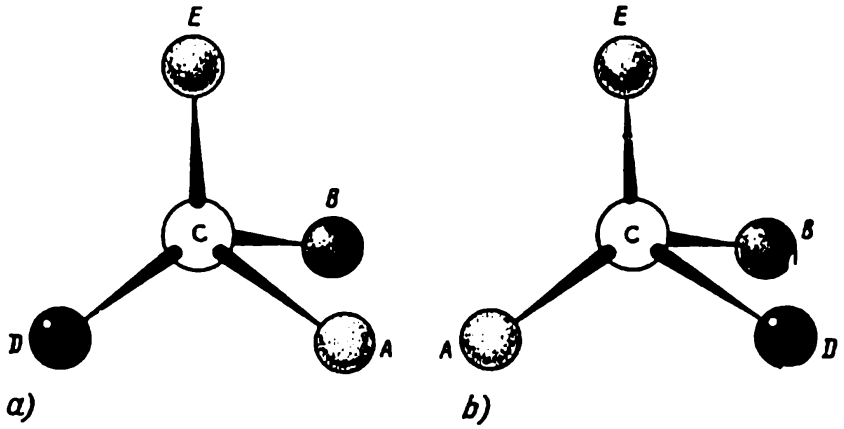


Fig. 39. Structure des isomères optiques

bien avant l'apparition des travaux de Van't Hoff et de Le Bel. Le phénomène fut découvert en 1848 par Louis Pasteur. En étudiant l'acide tartrique

$$COOH—CH(OH)—CH(OH)—COOH$$

il constata que ce composé possède deux formes dont les propriétés chimiques sont identiques mais qui présentent des cristaux asymétriques: le cristal d'une forme constitue, pour ainsi dire, l'image réfléchie du cristal de l'autre forme (fig. 40). Ces cristaux sont dits *énantiomorphes*, et les substances qui les forment sont appelées *antipodes optiques* ou *inverses optiques*.

Van't Hoff et Le Bel interprétèrent ces antipodes optiques en les assimilant à des substances dont les molécules se composent d'atomes de carbone asymétriques et, par conséquent, peuvent posséder des

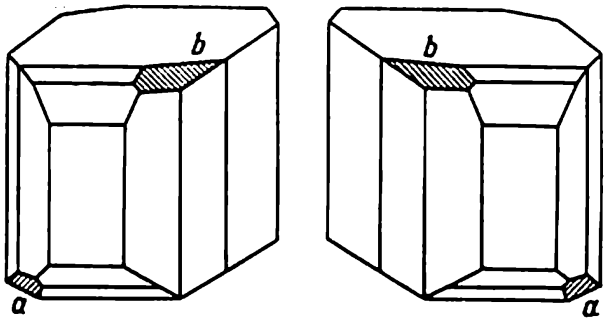
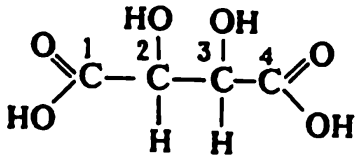


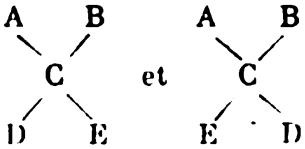
Fig. 40. Cristaux des isomères optiques du tartrate de sodium et d'ammonium Pour souligner l'asymétrie des cristaux, on a hachuré deux faces désignées par les lettres *a* et *b*

isomères aux structures correspondant aux variantes représentées sur la figure 39. En effet, dans la molécule d'acide tartrique



l'atome de carbone noté par le chiffre 2 est asymétrique, il est lié à quatre radicaux différents —H, —OH, —COOH et CH(OH)—COOH. Aussi cette substance doit-elle posséder deux isomères optiques *.

Il faut noter que l'isomérie optique n'existerait pas si les quatre lignes de liaison de l'atome de carbone se trouvaient dans un même plan. Dans ce cas dans les structures

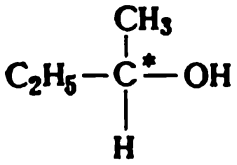


les distances entre les atomes (par exemple entre les atomes *D* et *A*) seraient différentes et les isomères considérés différeraient par leurs propriétés chimiques: on observerait un autre type d'isomérie dont on parlera plus loin.

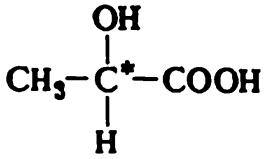
---

* L'atome de carbone 3 est également asymétrique, mais par suite de l'environnement identique des atomes 2 et 3, les isomères conditionnés par l'asymétrie de l'atome 3 sont les mêmes que les isomères déterminés par l'asymétrie de l'atome 2.

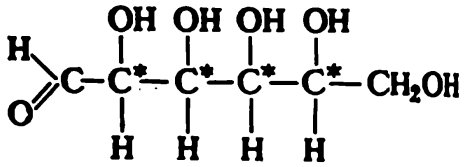
L'isomérie optique est propre à tous les composés contenant des atomes de carbone asymétriques. Voici quelques exemples de telles substances (l'atome asymétrique est affecté d'un astérisque) :



alcool isobutylique



acide lactique



hexose

Avec l'apparition de chaque atome asymétrique suivant au sein de la molécule le nombre d'isomères double. Pour n de ces atomes, il est égal à 2^n. Aussi pour le dernier composé, l'hexose, 16 isomères peuvent apparaître ; tous ont été obtenus. Quatre d'entre eux se rencontrent dans la nature, les autres ont été obtenus artificiellement.

Comme il a déjà été mentionné, les propriétés chimiques des antipodes optiques sont absolument identiques. Ces isomères ne diffèrent que par la symétrie (pour être plus précis, par l'asymétrie) de leurs cristaux et le *sens de rotation du plan de polarisation de la lumière*.

Si l'on fait passer la lumière polarisée * à travers un isomère optique quelconque (pris à l'état cristallin, liquide, gazeux ou en solution), le plan de polarisation tourne alors d'un angle déterminé qui dépend du nombre de molécules de la substance se trouvant sur la voie du faisceau lumineux. Les substances engendrant la rotation du plan de polarisation de la lumière sont dites *corps optiquement actifs*. En faisant passer la lumière polarisée à travers un autre isomère, on provoque la rotation du plan de polarisation du même angle mais dans le sens contraire. L'un des isomères est dit *dextrogyre* (+) et l'autre, *lévogyre* (—).

En chimie organique, on distingue les configurations *D* (droite) et *L* (gauche) des isomères optiques (*D* et *L* étant les premières lettres des mots latins « dexter » et « laevus »). C'est ainsi que les formes *D* et *L* des acides aminés sont des dérivés des isomères *D* et *L* de l'alanine (fig. 41).

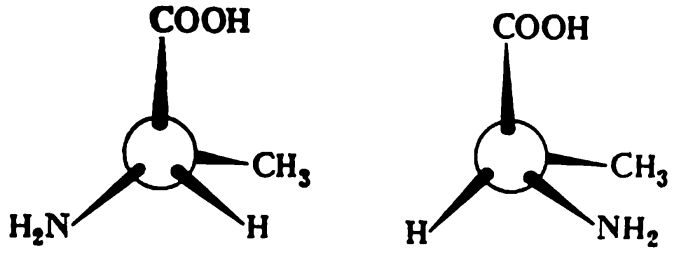
Dans les réactions chimiques se déroulant sans l'intervention de corps optiquement actifs, on obtient toujours un mélange d'isomères, renfermant les deux formes en quantités strictement égales (*mélange racémique*). Il existe trois procédés de séparation des isomères optiques, ils ont été proposés par Pasteur.

1° Au cours de la cristallisation d'un mélange d'isomères optiques, il se forme des cristaux d'asymétrie différente. En différenciant

* Le phénomène de polarisation de la lumière est traité dans l'*Annexe IV*.

minutieusement à l'œil, on peut séparer les cristaux d'un des isomères de ceux de l'autre.

2° Les micro-organismes se nourrissant d'une substance donnée ne détruisent ordinairement qu'un des isomères optiques sans toucher



Alanine L *Alanine D*

Fig. 41. Isomères optiques de l'alanine

l'autre. La raison en est dans le fait que pour la formation d'organismes vivants on n'utilise que des formes déterminées de corps optiquement actifs.

3° La combinaison des isomères optiques avec un autre corps optiquement actif ne donne pas de produits aux mêmes propriétés,

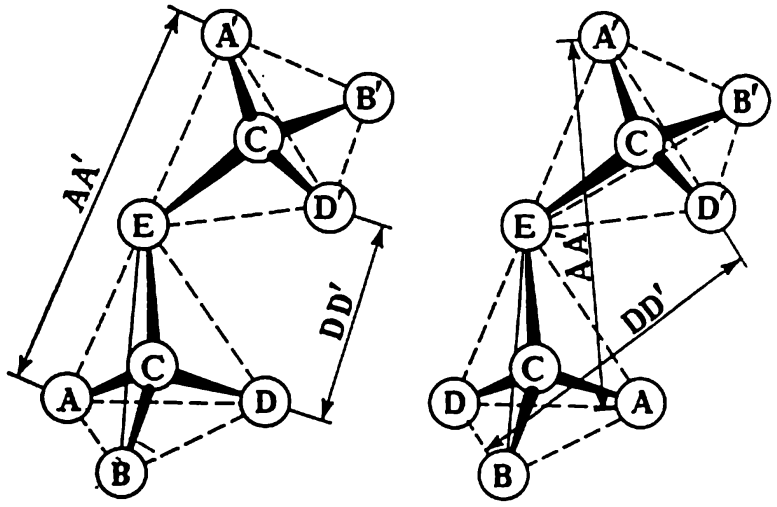


Fig. 42. Structure des produits d'association d'isomères optiques avec une autre substance optiquement active

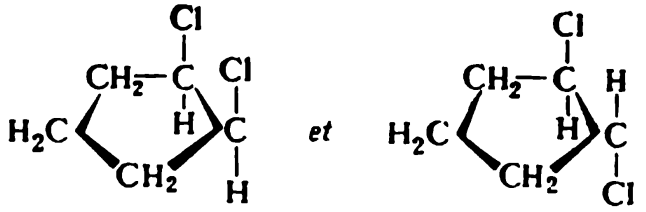
ce qui est dû au fait que les distances interatomiques sont alors différentes. Comme on le voit sur la figure 42, le groupement en molécule de deux particules aux atomes asymétriques modifie les distances interatomiques (par exemple la distance *DD'*) quand on passe d'un isomère à l'autre. Après avoir obtenu ces composés, on peut procéder à leur séparation et, ensuite, en extraire les isomères optiques.

Il est remarquable que les protides de tous les organismes vivants sont uniquement composés d'isomères *L* d'acides aminés. La raison de ce phénomène est encore inconnue. Puisque les organismes vivants n'utilisent que des formes déterminées de corps optiquement actifs, les autres formes s'avèrent inutiles. C'est ce qui explique pourquoi les micro-organismes ne détruisent qu'un des isomères optiques dans le mélange et ne touchent pas l'autre.

L'autre type de stéréo-isomérie, non lié à la disposition non superposable à son image dans un miroir d'atomes dans les molécules, est l'*isomérie géométrique*. Elle est due à une disposition différente des atomes et est propre aux composés organiques cycliques et non saturés. La position différente de substituants dans les atomes de carbone par rapport à la double liaison (au cas de composés non saturés) ou au plan du cycle (au cas de composés cycliques) est la raison de ce type d'isomérie. Dans le premier cas les isomères sont des substances dont chaque atome uni par la double liaison possède un seul substituant différent. La substance dans laquelle les substituants identiques se disposent d'un côté du plan imaginaire passant par la double liaison est appelée *isomère cis*. Pour les *isomères trans* les substituants se disposent de deux côtés de ce plan.

Pour les composés cycliques les différences s'apprécient suivant que les substituants identiques se disposent d'un côté (*cis*) ou des deux côtés (*trans*) du cycle. Donc, dans la forme *cis* les substituants identiques sont groupés ensemble, tandis que dans la forme *trans* ils sont éloignés l'un de l'autre. En guise d'exemple citons :

dichloro-1,2 éthylène *cis* dichloro-1,2 éthylène *trans*



dichloro-1,2 cyclopentane *cis* dichloro-1,2 cyclopentane *trans*

Il faut souligner que l'isomérie *cis-trans* n'existe pas dans les composés non cycliques ne contenant que des liaisons simples entre les atomes de carbone par suite de la possibilité de rotation autour de la liaison simple (exemple, groupements CH_3 dans l'éthane).

Les isomères géométriques, à la différence des isomères optiques, possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes. C'est

ainsi que les températures de fusion des dichloréthylènes *cis* et *trans* diffèrent de plus de 30 °C.

Donc, dans certains cas de structure des molécules il s'avère insuffisant de posséder l'information sur la séquence des liaisons d'atomes, il faut également connaître leur disposition spatiale, c'est-à-dire la *configuration* des molécules.

Il faut remarquer que la stéréo-isomérie, de même que l'isomérie structurale, est également propre aux composés inorganiques, en particulier aux composés complexes.

CHAPITRE PREMIER

CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DE LA LIAISON CHIMIQUE

Les paramètres essentiels des molécules sont les *longueurs des liaisons* entre les atomes (distances internucléaires), les *angles valenciels*, c'est-à-dire les angles formés dans les molécules par les lignes réunissant les centres des atomes dans la direction de l'action des liaisons chimiques réciproques ainsi que les *énergies des liaisons* déterminant leur solidité *. Pour la caractéristique complète de la molécule il est nécessaire de connaître la distribution de la densité électronique en son sein ainsi que les niveaux énergétiques des électrons.

1. Longueurs des liaisons**. De façon approchée, la longueur de liaison d peut être estimée sur la base des rayons atomiques ou ioniques ou à partir des résultats de la détermination approchée des dimensions des molécules au moyen du nombre d'Avogadro. C'est ainsi que le volume se rapportant à une molécule d'eau

$$v_{H_2O} = 18/(6{,}023 \cdot 10^{23}) = 29{,}9 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3,$$

d'où

$$d_{H_2O} \approx \sqrt[3]{29{,}9 \cdot 10^{-24}} \approx 3 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} = 3\ \text{Å}.$$

De fait, les longueurs des liaisons sont de l'ordre de 1 Å. Pour le calcul approché de d on peut recourir à la formule

$$d_{A-B} = (d_{A-A} + d_{B-B})/2,$$

en s'appuyant sur l'hypothèse que chaque atome apporte la même contribution à la distance interatomique.

Les méthodes qui seront décrites plus loin permettent d'obtenir les valeurs exactes des longueurs des liaisons. C'est ainsi qu'avec

* La solidité de la liaison peut être caractérisée aussi bien par l'énergie que par la force de rupture de la liaison. Ces caractéristiques ne sont pas, toutefois, équivalentes. On se sert de l'expression de « solidité » en sous-entendant l'énergie.

** Ici et dans la suite il s'agit de la distance internucléaire correspondant à l'état stable de la molécule, quand les forces d'attraction sont équilibrées par celles de répulsion, l'énergie potentielle étant minimale.

ces méthodes on a trouvé les valeurs de d: pour H_2 0,74; N_2 1,09; O_2 1,21 Å. La variation des rayons atomiques (ioniques) dans le tableau périodique des éléments est liée à celle des distances internucléaires d. C'est ainsi que pour les molécules HX on a:

H–F	. . .	0,92 Å	H–Br	. . .	1,42 Å
H–Cl	. . .	1,28 Å	H–I	. . .	1,62 Å

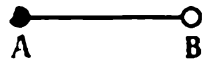
Si dans cette série on remplace l'hydrogène par un autre élément (le carbone par exemple) le mode de variation de d pour les mêmes X ne change pas. Le parallélisme des variations de d dans les molécules diatomiques permet d'utiliser pour leur appréciation quantitative la méthode de calcul comparatif *.

L'analyse de données expérimentales montre que pour un état valenciel constant les distances internucléaires demeurent, pour le type de liaison considéré, pratiquement invariables dans les composés différents. C'est ainsi que dans tous les aliphatiques d_{C-C} se trouve dans les limites de 1,54 à 1,58 Å et dans les composés aromatiques, de 1,39 à 1,42 Å.

Avec le passage de la liaison simple à la liaison multiple les distances internucléaires se raccourcissent, ce qui peut être attribué à la consolidation de la liaison. Alors que $d_{C-C} \approx 1{,}54$, $d_{C=C} \approx 1{,}34$ et $d_{C\equiv C} \approx 1{,}20$ Å.

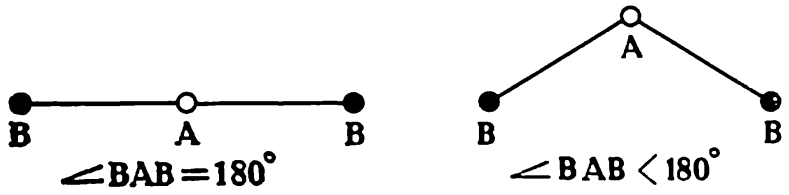
2. Angles de valence. Les angles de valence sont fonction de la nature des atomes et du mode de liaison.

Toutes les molécules diatomiques (du type A_2 ou AB) peuvent être représentées de la manière suivante:



alors que pour les molécules triatomiques, tétratomiques, etc., la configuration possible est variée.

Une molécule triatomique peut prendre une forme linéaire ou non linéaire:



* Cette méthode a permis de déterminer la valeur de d pour plus de 100 liaisons différentes pour lesquelles on manque de données expérimentales.

Au premier type appartiennent les molécules dans lesquelles sont engagés certains éléments du IIe groupe (par exemple $BeCl_2$, $ZnBr_2$, CdI_2) ainsi qu'une série d'autres molécules (CO_2, CS_2, etc.). Une configuration analogue est propre à certaines molécules aux distances internucléaires disparates (en particulier, HCN). Au deuxième type appartiennent de nombreux composés d'éléments *p* du VIe groupe (SO_2, H_2O, etc.).

Dans la série de molécules semblables ∠BAB varie régulièrement. En guise d'exemple prenons la série de H_2O (104°28′)-H_2S (92°)-H_2Se (91°)-H_2Te (89°30′).

La molécule tétratomique AB_3 peut avoir une forme plane ou pyramidale (fig. 43). Le premier type de molécules est propre à certains composés renfermant des éléments du IIIe groupe (BCl_3,

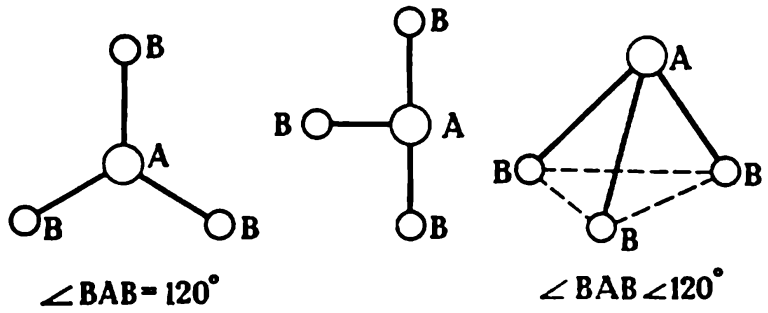


Fig. 43. Variantes de structure de la molécule AB_3

$AlBr_3$); la configuration plane est également acquise par certains ions (NO_3^-, CO_3^{2-}). Un exemple de molécule en T est celui de ClF_3.

Les formes non planes de disposition d'atomes dans les molécules sont plus fréquentes. La forme pyramidale est acquise par NH_3, PCl_3 ainsi que par d'autres combinaisons d'éléments *p* du Ve groupe. On y constate également une variation régulière des angles, par exemple dans les séries NH_3 (107°20′)-PH_3 (93°20′)-AsH_3 (91°50′)-SbH_3 (91°20′); PCl_3 (101°)-$AsCl_3$ (97°)-$SbCl_3$ (96°)-$BiCl_3$ (94°) et PF_3 (104°)-PCl_3 (101°)-PI_3 (98°).

Dans les molécules tétratomiques les angles valenciels peuvent prendre également d'autres valeurs. En guise d'exemples citons l'acétylène et l'eau oxygénée (fig. 44).

Les molécules AB_4 peuvent prendre les formes représentées sur la figure 45. Le premier type est relativement rare. Un exemple de particule plane carrée nous est fourni par l'ion $(PdCl_4)^{2-}$. La disposition d'atomes en tétraèdre est plus courante. Elle est typique du carbone et de ses analogues du groupe IV. L'ion $(SO_4)^{2-}$ a également une structure tétraédrique.

Un mode simple de prévision des angles valenciels a été mis au point par Gillespie. Il s'appuie sur le *modèle de répulsion de paires électroniques localisées.*

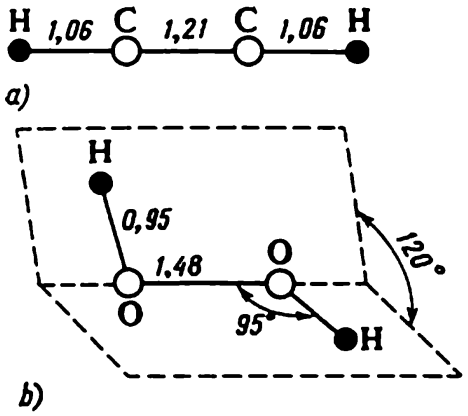


Fig. 44. Structure des molécules:

a — d'acétylène; b — de dioxyde d'hydrogène (on a indiqué au-dessus des liaisons les distances interatomiques)

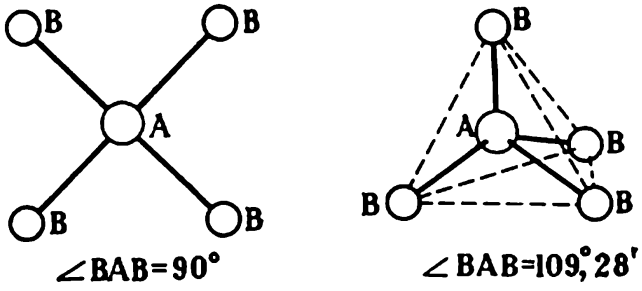


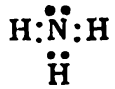
Fig. 45. Variantes de structure de la molécule AB_4

On suppose que chaque paire d'électrons entourant l'atome concerné, qui est représentée en notation de Lewis par deux points, forme un nuage électronique. Ces nuages, par suite de la répulsion, se disposent à des distances aussi grandes que possible les uns des autres. En première approximation, on peut poser que la répulsion de tous les nuages est la même, alors, suivant leur nombre, ils se disposeront comme il est montré ci-dessous.

Nombre et disposition des nuages électroniques

2 linéaire
3 en triangle
4 tétraédrique
5 en bipyramide à base triangulaire
6 octaédrique
7 en heptaèdre (octaèdre avec protubérance complémentaire)

Les expressions de « tétraèdre », « octaèdre », etc., indiquent la figure vers les sommets de laquelle se dirigent les axes de symétrie des nuages électroniques quand l'atome est placé au centre de la figure. L'arrangement des atomes aura une autre configuration si la molécule possède des paires électroniques ne formant pas de liaisons, c'est-à-dire des *paires non partagées*. C'est ainsi que dans la configuration tétraédrique de quatre paires d'électrons autour de l'atome d'azote dans la molécule d'ammoniac



cette dernière acquiert une structure pyramidale, vu qu'un des sommets du tétraèdre est occupé non pas par un atome mais par une paire non partagée (fig. 46).

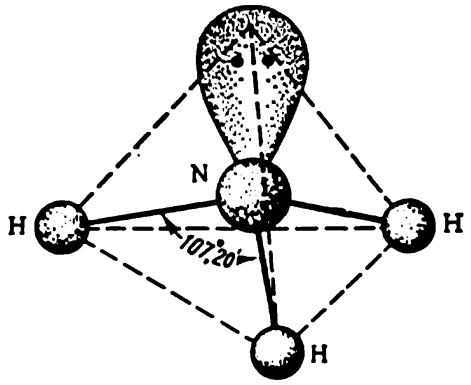


Fig. 46. Configuration de la molécule NH_3

Le modèle simple qu'on vient de décrire peut être précisé par trois observations complémentaires.

1° Le nuage électronique de la double liaison occupe un espace plus grand que le nuage de la liaison simple.

2° Le nuage de la paire non partagée occupe un espace plus grand que le nuage de la paire de liaison (car ce dernier est essentiellement localisé entre les atomes).

3° Plus l'atome associé à l'atome central est électronégatif, plus exigu autour de ce dernier est l'espace exigé par la paire électronique (car elle est attirée vers l'atome adjacent).

Ces précisions expliquent bien les petites dérogations au modèle simplifié.

La méthode décrite est très utile à l'explication et la prévision de la structure de molécules variées. On a donné à la figure 47 quelques exemples illustrant ses applications. Nous recommandons de vérifier sur chaque configuration l'applicabilité du modèle simple et des précisions données.

Dans les composés aliphatiques la longueur des liaisons C—C vaut ~1,54 Å, tandis que les angles valenciels entre les liaisons C—C sont 109°28'; les hydrocarbures de la série du méthane présentent une structure de chaîne en zigzag. En guise d'exemple on a représenté sur la figure 48 la structure de la molécule de *n*-pentane.

Dans les hydrocarbures cycliques saturés la longueur des liaisons C—C (et C—H) est invariable, mais les angles de valence sont déformés. Cette déformation des angles entraîne une tension du cycle. La molécule de cyclopentane a déjà des angles tétraédriques; quatre atomes y sont disposés dans un même plan, tandis que le cinquième se place à peu près à 0,5 Å plus haut (fig. 49).

La molécule de cyclohexane a également une structure non plane avec des angles valenciels tétraédriques. Deux variantes sont possibles: forme « en chaise » et forme « en bateau » (fig. 50); la pre-

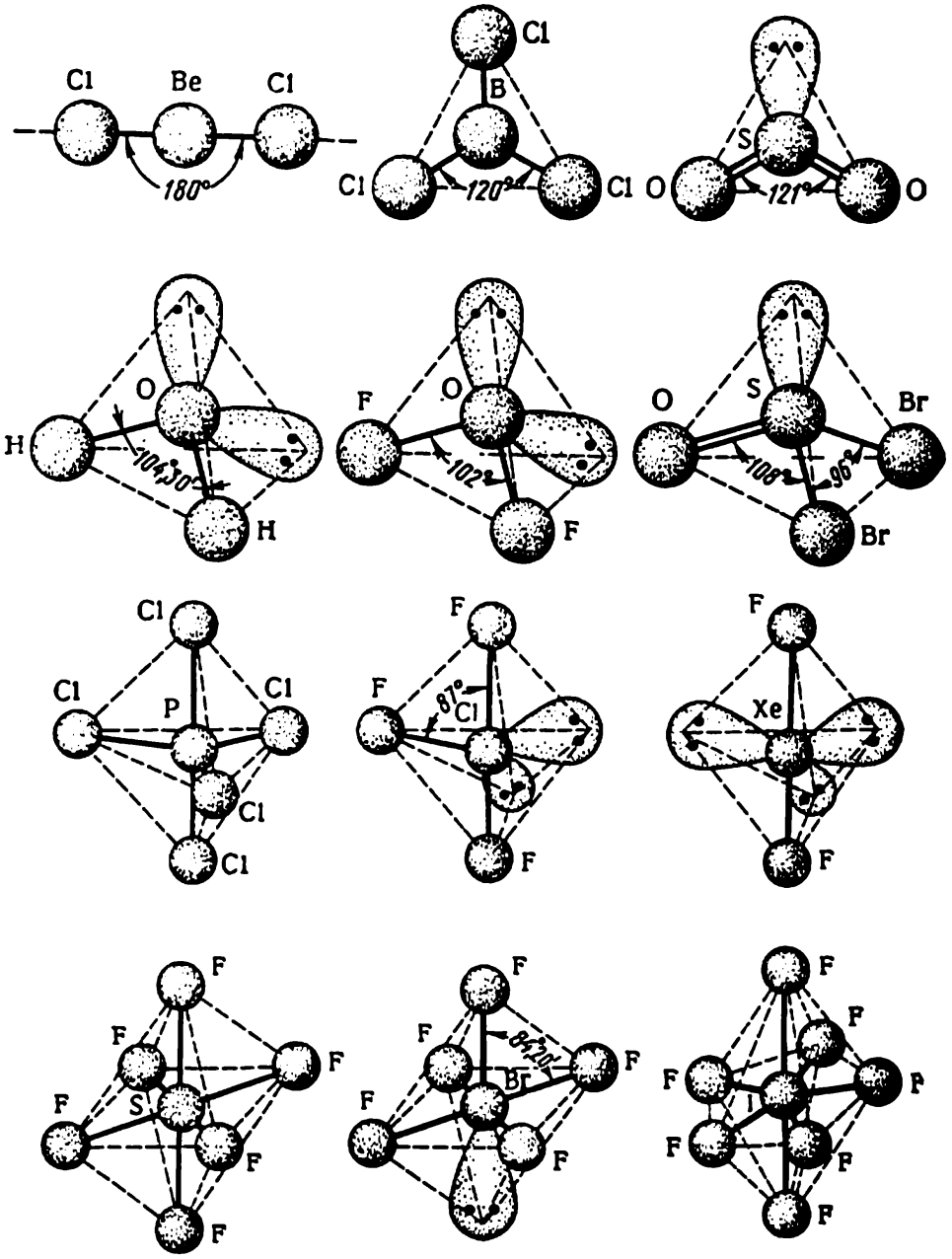


Fig. 47. Configuration de différentes molécules établie à l'aide du modèle de répulsion de paires électroniques

mière est considérée comme étant plus probable. Les études ont montré que les molécules de cyclohexane acquièrent en fait dans des conditions ordinaires la forme « en chaise ».

Sur l'exemple des composés carbonés mentionnés on constate que pour un même élément les angles valenciels peuvent varier d'un composé à l'autre. Pour obtenir les valeurs des angles de valence, en

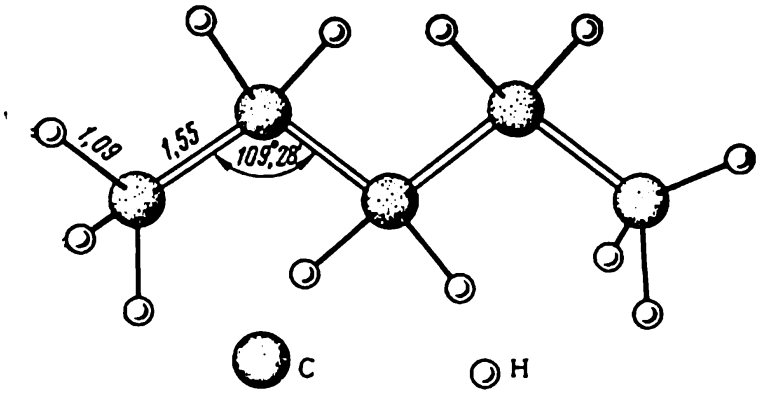


Fig. 48. Structure de la molécule de *n*-pentane

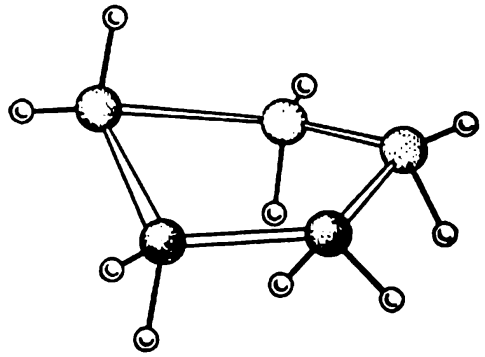


Fig. 49. Structure de la molécule de cyclopentane

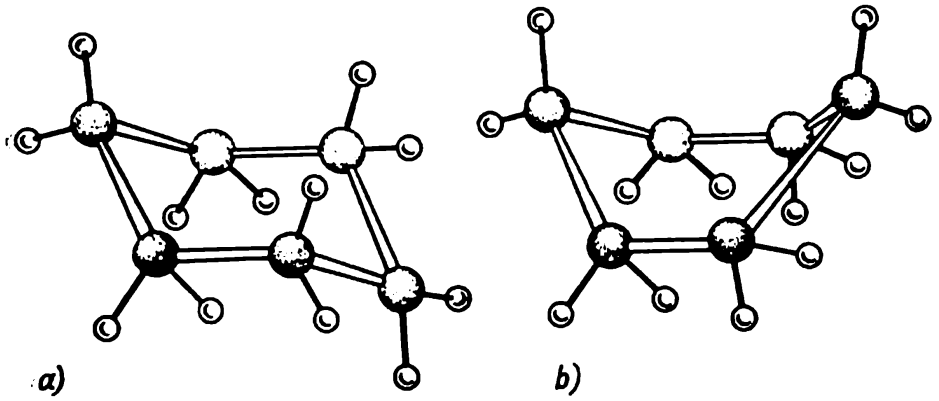


Fig. 50. Variantes de structure de la molécule de cyclohexane:
a — forme en chaise; *b* — forme en bateau

plus des méthodes radiocristallographique, spectrale et de diffraction électronique, on recourt à la méthode de mesure des moments dipolaires.

3. Solidité de la liaison. En guise de critère de la solidité de la liaison chimique on peut choisir aussi bien la quantité d'énergie dépensée à sa rupture que la quantité que l'on obtient après la

sommation étendue à toutes les liaisons et qui représente l'énergie de formation de la molécule à partir d'atomes (énergie moyenne de liaison). L'*énergie de rupture de la liaison* (*énergie de dissociation de la liaison*) est toujours positive et l'*énergie de liaison*, négative.

Pour les molécules diatomiques l'énergie de liaison est égale à l'énergie de dissociation. Pour les molécules polyatomiques à liaisons de même type, par exemple pour les molécules AB_n, l'énergie moyenne de liaison vaut $1/n$-ème de l'énergie totale de formation de la combinaison à partir d'atomes. C'est ainsi que l'énergie absorbée au cours du processus

$$CH_4 \rightarrow C + 4H$$

est de 397 kcal/mole. Mais dans la molécule de méthane toutes les quatre liaisons C—H sont équivalentes. Aussi l'énergie moyenne de cette liaison est-elle:

$$E_{C-H} = 397/4 = 99 \text{ kcal/mole.}$$

Ce calcul a également permis d'établir l'échelle des valeurs de E. Pour l'hydrogène E est de 104 et pour l'oxygène de 118 kcal/mole. En rapportant chacune des valeurs de E à une molécule, on obtiendrait une quantité de l'ordre de $\sim 10^{-19}$ cal.

Mais admettons maintenant qu'on procède à un *détachement successif* des atomes B de la molécule AB_n. Cette dissociation de la molécule aboutit à la modification des configurations nucléaire et électronique du système et, partant, à la variation de l'énergie d'interaction des atomes engagés dans la molécule. C'est ainsi que si dans CH_4 les angles H—C—H valent 109°28′, dans CH_3 ils sont d'environ 120°, le groupement tétraédrique CH_3 devenant dans le méthane un radical méthyle presque plan.

C'est pourquoi l'énergie du détachement successif de chaque atome B de la molécule AB_n n'est pas la même. Il peut alors se présenter des situations différentes. Si la rupture d'une des liaisons exige l'affaiblissement de l'autre liaison, l'énergie du détachement suivant diminue. En guise d'exemple prenons la molécule H_2O. Le détachement du premier atome d'hydrogène exige 118 kcal/mole et du second, 102 kcal/mole (cette dernière quantité caractérise la solidité du radical OH). Si la rupture d'une des liaisons s'accompagne de la consolidation de l'autre, la succession sera inverse. C'est ainsi que le détachement d'atomes de chlore de la molécule de chlorure d'aluminium $AlCl_3$ implique une dépense de 91, 95 et 119 kcal/mole. Des situations plus compliquées peuvent égalemet avoir lieu. C'est ainsi que le détachement successif des atomes d'hydrogène du méthane s'accompagne d'une dépense d'énergie égale respectivement à 102, 88, 124 et 80 kcal/mole. Toutefois, pour toute substance la moyenne arithmétique est la quantité

correspondant à l'énergie moyenne de liaison. Pour CH_4 on a ainsi

$$E_{C-H} = (102 + 88 + 124 + 80)/4 = 99 \text{ kcal/mole}.$$

L'énergie de détachement d'atomes n'étant connue que pour un nombre très limité de molécules, ce calcul ne peut être réalisé que dans des cas rares.

Si la molécule comprend plus de deux atomes différents, la notion d'énergie moyenne de liaison ne coïncide pas avec celle d'énergie de dissociation de la liaison. Si la molécule possède des liaisons de types différents, on peut, en première approximation, attribuer à chacun de ces types une valeur déterminée de l'énergie E et, de cette manière, procéder au calcul de l'énergie de formation de la

Tableau 11

Longueurs et énergies de dissociation des liaisons chimiques

Liaison	Composés	Longueur de liaison, Å	E, kcal/mole
C—H	Hydrocarbures saturés	1,095	98,7
C—F	CH_3F	1,381	116,3
C—Cl	CCl_4, $CHCl_3$	1,767	75,8
C—Br	Dérivés bromés de substitution des hydrocarbures saturés	1,94	63,3
C—I	Dérivés iodés de substitution des hydrocarbures saturés	2,14	47,2
C—C	Hydrocarbures saturés	1,54	79,3
C⋯C	Benzène	1,40	116,4
C=C	Ethylène et ses dérivés	1,34	140,5
C≡C	Hydrocarbures acétyléniques	1,20	196,7
C=O	CO_2	1,160	191,1
O—H	H_2O	0,958	110,1
O—H	Alcools	0,96	104,7
O—O	H_2O_2	1,48	33,3
S—H	H_2S	1,346	86,8
S=O	SO_2	1,432	125,9
N—H	NH_3, amines	1,008	92,0
N⋯O	NO	1,151	149,4
As—H	AsH_3	1,519	47,5

molécule à partir d'atomes. C'est ainsi que l'énergie de formation de la molécule de pentane à partir des atomes de carbone et d'hydrogène est trouvée à l'aide de l'équation *

$$E_{C_5H_{12}} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H}$$

* Il est évident que cette voie ne fournit que des résultats approximatifs. Elle donne (à l'encontre des données expérimentales) des énergies atomiques de formation identiques pour tous les isomères d'un composé donné.

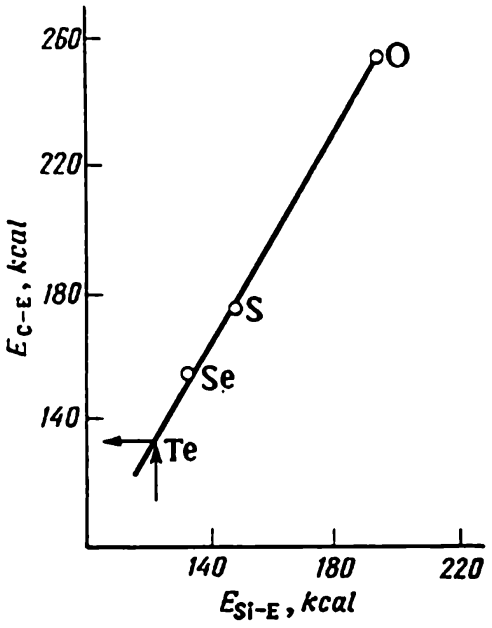


Fig. 51. Interrelation des énergies de liaison de composés du silicium et du carbone

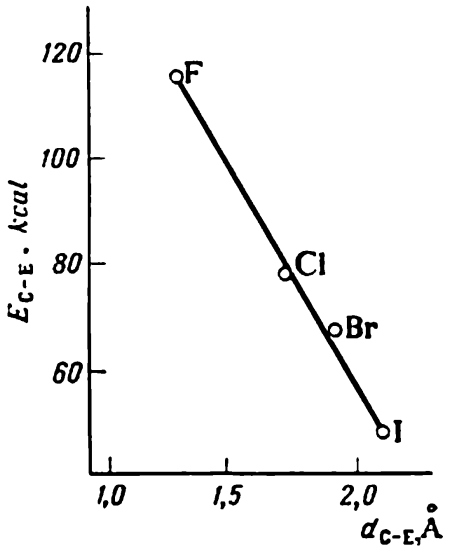


Fig. 52. Interrelation des énergies et des longueurs de liaison dans les molécules d'halogénures de carbone

Le *Tableau 11* donne les valeurs de l'énergie de quelques liaisons. En étudiant ces valeurs, on constate qu'elles varient en conformité avec le tableau périodique des éléments. C'est ainsi que la diminution de l'énergie de liaison dans la série C—X (X = F, Cl, Br, I) est due à l'affaiblissement des liaisons avec l'accroissement de la distance internucléaire carbone-halogène. La grande solidité de la liaison C—F est une des raisons de l'inertie chimique des fluorocarbones, en particulier des perfluoralcanes C_nF_{2n+2}. Le renforcement de la liaison dans la série témoigne de l'accroissement de sa solidité et, partant, du raccourcissement des distances interatomiques. Avec le passage de la liaison simple aux liaisons double et triple (entre les mêmes atomes) l'énergie de liaison s'accroît, toutefois le renforcement de la liaison n'est pas proportionnel à l'accroissement de sa multiplicité.

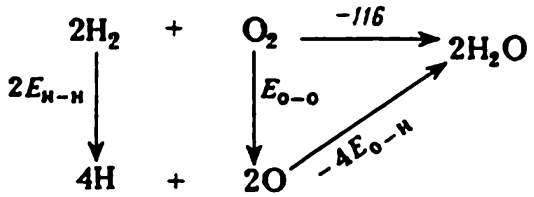
La variation régulière de E dans les liaisons de même type autorise le recours à l'estimation de ces liaisons par la méthode de calcul comparatif. Il est ainsi possible de comparer les valeurs des énergies moyennes de liaison dans deux suites de composés semblables (par exemple dans les suites E_2 et HE, où E = Cl, Br, I). L'exemple d'une telle confrontation nous est donné à la figure 51 où sont comparées les valeurs des énergies moyennes de liaison des composés d'éléments du sous-groupe principal du VI^c groupe avec le carbone et le silicium (par une extrapolation graphique il est possible d'apprécier la valeur inconnue de $E_{C-Te} \approx 132$ kcal/mole).

Examinons maintenant l'exemple où l'on compare la valeur de E avec les valeurs d'un autre paramètre dans une même suite de substances. On sait déjà que l'énergie de liaison diminue avec l'accroissement de la longueur de liaison. Supposons qu'en première approximation, cette diminution est linéaire pour la liaison d'un élément donné avec la série d'éléments analogues (par exemple pour la liaison C—E, où E=F, Cl, Br, I). La justesse d'une telle hypothèse est illustrée par la figure 52. On pourrait compléter cet exemple par la comparaison des distances internucléaires et de l'énergie de liaison carbone-carbone suivant la multiplicité de la liaison, etc.

Les valeurs de E pour les composés organiques sont plus authentiques que pour les composés inorganiques, car pour les premiers le nombre de molécules étudiées est très grand devant celui de types de liaisons; les seconds, au contraire, offrent une grande variété de liaisons en regard de la quantité de données expérimentales relativement petite. Sans nous arrêter sur les méthodes de détermination de l'énergie de liaison (par mesure des effets énergétiques de différents processus, par l'analyse des spectres, etc.), indiquons seulement qu'en connaissant l'énergie d'un processus donné et l'énergie de toutes les liaisons, sauf de la liaison étudiée, on est en mesure de calculer cette dernière. C'est ainsi que lors de la combustion de l'hydrogène suivant la réaction

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

il se dégage 115,6 kcal. Supposons que la réaction se déroule de la façon suivante: les liaisons H—H et O—O se dissocient et les atomes se combinent en molécules H_2O, chacune desquelles contient deux liaisons O—H:



Dans ce cas, en vertu du principe de conservation de l'énergie, on obtient

$$2E_{H-H} + E_{O-O} - 4E_{O-H} = -115{,}6,$$

d'où, connaissant l'énergie de deux liaisons quelconques, on trouve E pour la troisième liaison. Soit

$$E_{O-H} = (2E_{H-H} + E_{O-O} + 115{,}6)/4.$$

En portant dans cette équation $E_{H-H} = 103{,}3$ et $E_{O-O} = 118{,}0$ kcal/mole, on obtient $E_{O-H} = 110{,}1$ kcal/mole.

L'énergie de formation de la molécule à partir d'atomes est égale en valeur mais de signe opposé à la somme des énergies de liaison. On admet dans ce cas que la molécule concernée ainsi que les produits de sa dissociation se trouvent au zéro absolu et possèdent les propriétés de gaz parfaits, les produits de la dissociation étant dans l'état fondamental. Or, le chimiste a souvent affaire à des réactions se déroulant à de hautes températures et pressions ainsi qu'à des réactions dans lesquelles les atomes engagés sont excités de façon appropriée. Si la variation de température et de pression n'a qu'une faible répercussion sur l'énergie de liaison (aussi toutes les valeurs de E_{liaison} indiquées plus haut sont-elles prises pour $P = 1$ atm et $t = 25$ °C) *, le passage à l'état excité, par contre, s'accompagne d'un effet énergétique important.

* La différence de valeurs de E_{liaison} pour $T = 0$ et $T = 298$ K ne dépasse pas 1 kcal/mole.

CHAPITRE 2

MÉTHODES PHYSIQUES DE DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA MOLÉCULE

Comme il a été indiqué plus haut. la théorie de la structure chimique de Boutlérov a établi que chaque molécule organique possède une structure bien déterminée et a montré par quelle méthode chimique il était possible de trouver la structure des molécules. On a également mis au point des méthodes chimiques d'investigation de la structure des composés complexes constituant une classe importante de corps inorganiques.

Les méthodes chimiques permirent de déterminer la structure d'une quantité énorme de corps. Ces données sur la structure comme les résultats d'étude des propriétés de composés et les lois de leur variation, découvertes grâce à la formulation de la loi périodique, constituèrent la base ayant fixé les voies de développement de la science chimique.

Les méthodes chimiques d'investigation de la structure des molécules sont également largement utilisées aujourd'hui, mais à côté d'elles on applique une série de *méthodes physiques de différenciation des structures* qui permettent d'étudier les particularités de constitution des molécules que les méthodes chimiques ne peuvent détecter (valeurs précises des distances interatomiques et des angles de liaison, répartition des charges électriques dans la molécule, etc.).

Une des méthodes d'étude de la structure largement utilisées est la *diffraction électronique* (étude par diffraction des électrons).

1. Diffraction électronique. Dans cette méthode on utilise le phénomène de diffraction des électrons par les molécules. Les électrons comme toutes les autres microparticules possèdent des propriétés ondulatoires. Aussi la rencontre du faisceau d'électrons caractérisés par la longueur d'onde de de Broglie λ avec l'obstacle dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que λ aboutit-elle à une figure de diffraction correspondant à cette longueur d'onde.

L'étude de la diffraction des électrons s'effectue dans un appareil appelé *diffractographe électronique*. Le principe de fonctionnement de cet appareil est représenté schématiquement sur la figure 53.

La source d'électrons dans un diffractographe est habituellement un filament métallique incandescent: une fois fortement chauffé, le métal commence à émettre des électrons. Les électrons s'échappant du filament sont accélérés par une différence de potentiel qui, au cours de l'étude de la structure des molécules, est de quelques dizaines de kilovolts (généralement de 30 à 60 kV). On obtient ainsi

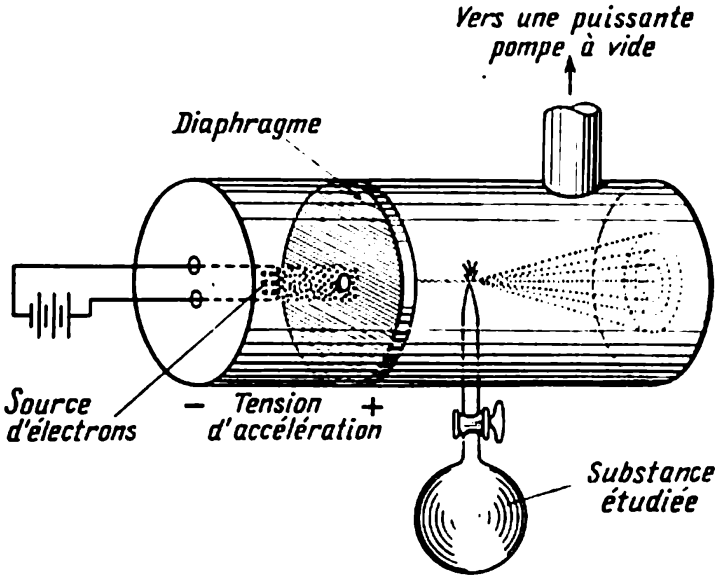


Fig. 53. Principe de fonctionnement du diffractographe électronique

des électrons animés de grandes vitesses, dits *électrons rapides*. La grandeur λ des électrons mis en vitesse par une différence de potentiel V peut être calculée en portant dans l'équation de de Broglie (I.40) les valeurs de la vitesse des électrons v obtenue à partir de la relation

$$eV = m_e v^2/2, \qquad \text{(III.1)}$$

où e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron. C'est ainsi que pour $V = 10\,000$ V, on trouve $\lambda = 0{,}12$ Å.

Un diaphragme de diffraction permet de dégager du faisceau d'électrons rapides un pinceau étroit (l'épaisseur du pinceau utilisé dans les diffractographes électroniques est habituellement 0,1 mm environ). Pour la différenciation de la structure, on introduit dans le pinceau d'électrons une certaine quantité de molécules du corps étudié. Si le corps est un gaz ou un liquide volatil, on le place dans un ballon en verre avec une tubulure (v. fig. 53) se terminant en buse. L'ouverture du robinet fournit le jet du gaz étudié durant un court laps de temps (de l'ordre de 0,1 s). Si le point d'ébullition du corps est élevé, on place dans le diffractographe électronique un four électrique qui échauffe le corps jusqu'à la température à laquelle il se transforme en vapeur. A la traversée du jet de la substance étudiée par le pinceau d'électrons il se produit une diffraction des

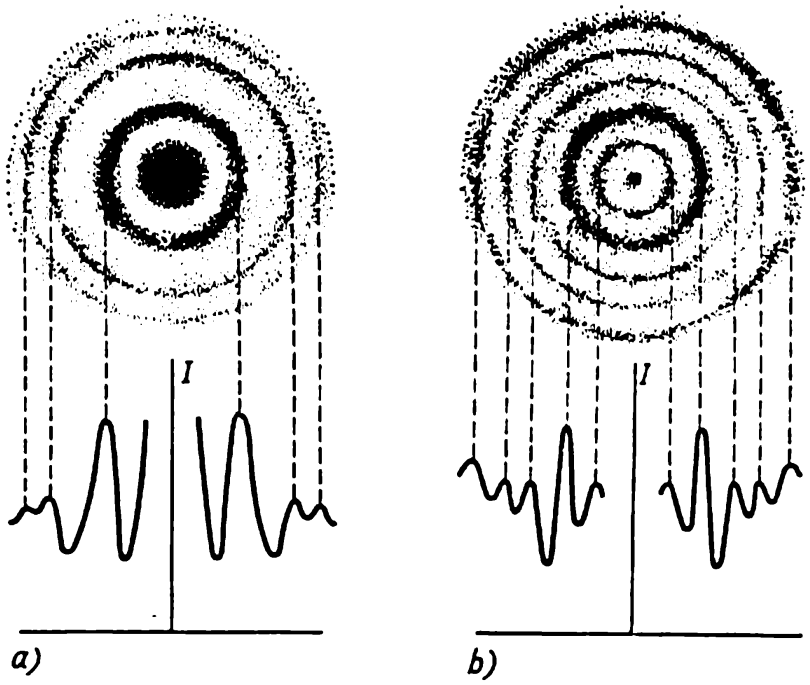


Fig. 54. Diagrammes de diffraction des électrons:
a — pour CCl_4; *b* — pour CS_2

électrons, qui est enregistrée sur une plaque photographique placée à une certaine distance (habituellement à 10-25 cm) du jet.

Au cours de l'étude de la diffraction des électrons il faut maintenir dans l'appareil un vide suffisamment poussé. Aussi l'appareil est-il réuni à une pompe à vide puissante qui aspire continûment le gaz introduit dans le diffractographe. Un vide poussé est nécessaire parce que les électrons sont fortement freinés par de la matière. C'est aussi la raison de l'utilisation des électrons rapides au cours de l'étude de la constitution des molécules. Les électrons lents aux énergies de l'ordre de 100 eV seront complètement freinés s'ils rencontrent sur leur voie une substance constituée rien que de 5 à 6 molécules.

La figure de diffraction obtenue sur la plaque photographique porte le nom de *diagramme de diffraction des électrons*. Elle est constituée d'une tache centrale formée par des électrons non déviés et d'anneaux d'intensité variée engendrés par l'impact d'électrons diffusés sous des angles différents θ par rapport à la direction initiale du pinceau. La variation de l'intensité du noircissement sur le diagramme de diffraction des électrons en fonction de l'angle θ obéit à des règles rigoureuses et dépend de la structure des molécules de la substance étudiée. La figure 54 donne, en guise d'exemple, le diagramme de diffraction des électrons pour CCl_4 et CS_2. L'interprétation du diagramme de diffraction des électrons permet de déterminer la structure de la molécule.

Pour interpréter le diagramme de diffraction des électrons, on se sert de la relation donnant l'intensité I du flux d'électrons diffusés par les molécules sous l'angle θ par rapport à la direction primitive du faisceau d'électrons. Elle se présente sous la forme *

$$I \sim \sum_{l=1}^{n} \sum_{m=1}^{n} Z_l Z_m \frac{\sin sr}{sr}, \qquad \text{(III.2)}$$

où

$$s = (4\pi/\lambda) \sin (\theta/2), \qquad \text{(III.3)}$$

r étant la distance internucléaire;

le signe $\sim$ désigne une proportionnalité.

Dans les calculs à l'aide de l'équation (III.2) on fait la somme des grandeurs $Z_l Z_m \frac{\sin sr}{sr}$ pour chaque atome renfermé dans la molécule. Z_l désigne la charge du noyau de l'atome considéré; Z_m, la charge du noyau de l'atome adjacent; r, la distance entre l'atome concerné et son voisin immédiat. Le premier voisin de l'atome concerné est ce dernier, dans ce cas $Z_l = Z_m$, $r = 0$, tandis que $\frac{\sin sr}{sr} = 1$. Donc, le terme considéré de la somme est tout simplement Z^2. Voyons le mode d'utilisation de la relation (III.2) sur quelques exemples. Pour les molécules diatomiques constituées d'atomes identiques (par exemple Cl_2, Br_2, N_2) de charge nucléaire Z, la relation (III.2) prend la forme

$$I \sim Z^2 + Z^2 \frac{\sin sr}{sr} \sim Z^2 \left(1 + \frac{\sin sr}{sr}\right). \qquad \text{(III.4)}$$

L'expression obtenue contient le terme $(\sin sr)/sr$ où figure la distance internucléaire r. De (III.3) il s'ensuit que s a la dimension de cm^{-1}, aussi sr est-il une grandeur sans dimension. La figure 55 donne la représentation graphique de la fonction

$$y = (\sin x)/x. \qquad \text{(III.5)}$$

C'est une fonction périodique qui présente des maximums et des minimums qui, avec l'accroissement de x, deviennent de moins en moins sensibles. Les quatre premiers maximums correspondent aux valeurs de x égales à 7,73; 14,06; 20,46 et 26,66. Il va de soi que le produit de la fonction $(\sin x)/x$ par une constante ne modifiera que l'amplitude d'oscillation et ne changera par la position des maximums. Cette position ne variera pas également si l'on ajoute à la fonction une grandeur constante quelconque; cela ne conduira qu'à l'élévation de toute la courbe au-dessus de l'axe des x. Donc, l'intensité de la dispersion des électrons par les molécules diatomiques décrite par la relation (III.4) est une fonction périodique de la

* La déduction de la relation (III.2) est donnée à l'*Annexe V*.

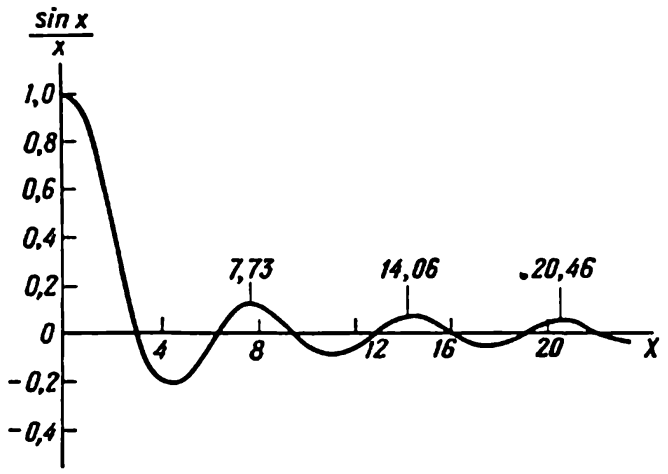


Fig. 55. Graphique de la onction $y = \frac{\sin x}{x}$

grandeur sr. Cette fonction possède des maximums répondant aux valeurs de sr égales à 7,73; 14,06; 20,46; 26,66, etc. La figure 55 montre que le maximum le plus marqué est le premier.

Pour l'interprétation du diagramme de diffraction des électrons d'une molécule diatomique, il faut trouver les angles θ pour lesquels l'intensité du flux d'électrons dispersés est maximale. Ces angles peuvent être déterminés en mesurant les rayons des anneaux sur le diagramme de diffraction des électrons; ensuite, en connaissant la distance de la source de molécules à la plaque photographique, il est facile de calculer l'angle cherché. En portant les valeurs de θ dans la relation (III.3), on peut calculer les valeurs de s correspondant aux maximums d'intensité. D'autre part, comme il a été indiqué ci-dessus, on connaît les valeurs du produit sr pour lesquelles l'intensité des électrons diffusés est maximale. En partant de ces données, on est en mesure de déterminer la distance internucléaire r.

Bref, les valeurs de s déterminées expérimentalement pour les trois premiers maximums sur le diagramme de diffraction établi pour le chlore sont: 3,87; 6,93 et 10,29 A^{-1}. Le calcul de r donne:

$$r = 7{,}73/3{,}87 = 2{,}00 \text{ Å}; \quad r = 14{,}06/6{,}93 = 2{,}03 \text{ Å};$$
$$r = 20{,}46/10{,}29 = 1{,}99 \text{ Å}.$$

Donc, la distance internucléaire dans la molécule de chlore peut être prise égale à $r = 2{,}01 \pm 0{,}02$ Å.

Pour la recherche de la distance internucléaire des molécules diatomiques on peut se borner à la mesure de la grandeur s correspondant au premier maximum d'intensité sur le diagramme de diffraction des électrons. Ce maximum, comme il a été indiqué, est

le plus marqué et, par suite, l'opération peut être menée avec une plus haute précision que pour les maximums suivants.

Pour l'interprétation de diagrammes de diffraction de molécules plus complexes on procède à l'*exploration au hasard*. Cette méthode consiste à attribuer à la molécule étudiée une certaine structure. A l'aide de la relation (III.2) on calcule la variation d'intensité du noircissement sur le diagramme de diffraction des électrons en fonction de la grandeur s, puis on compare la quantité trouvée avec

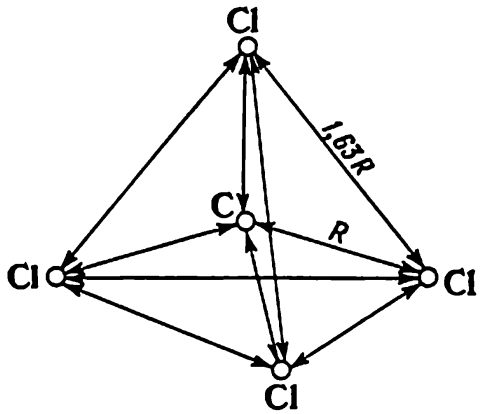


Fig. 56. Schéma explicitant le calcul des courbes d'intensité de dispersion des électrons pour CCl_4

celle obtenue expérimentalement. En cas de coïncidence des maximums sur les courbes théorique et expérimentale on peut considérer que la molécule possède la structure choisie. S'il n'y a pas de coïncidence, il faut choisir parmi d'autres structures jusqu'à coïncidence des courbes théorique et expérimentale.

En guise d'exemple examinons le calcul des courbes d'intensité de la dispersion des électrons pour le tétrachlorure de carbone CCl_4 et le benzène C_6H_6. Posons, en accord avec les données de la chimie organique, que la molécule CCl_4 possède une structure tétraédrique. Il s'ensuit du modèle représenté sur la figure 56 que si la distance C—Cl est notée par R, la distance Cl—Cl sera égale à $2\sqrt{2/3}R = 1{,}63\ R$. Etablissons la fonction de l'intensité de diffusion des électrons pour ce modèle. Etudions d'abord l'atome de carbone. Le premier voisin de cet atome est l'atome de carbone lui-même, on obtient ainsi le terme Z_C^2; les autres voisins de l'atome C sont les atomes Cl qui s'en éloignent à la distance R; ils sont au nombre de quatre. On obtient ainsi dans la somme le terme

$$4Z_C Z_{Cl} \frac{\sin sR}{sR}.$$

Examinons maintenant les atomes de chlore. Chaque atome de chlore (au nombre de quatre) a pour voisins un atome de chlore lui-même, un atome de carbone à la distance R et trois atomes de

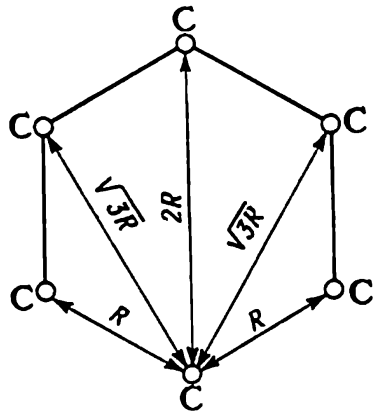


Fig. 57. Schéma explicitant le calcul des courbes d'intensité de dispersion des électrons pour C_6H_6

chlore à la distance 1,63 R, d'où l'on obtient les termes de la somme

$$4Z_{Cl}^2 + 4Z_C Z_{Cl} \frac{\sin sR}{sR} + 4 \cdot 3Z_{Cl}^2 \frac{\sin 1{,}63sR}{1{,}63sR}.$$

En additionnant tous les termes, il vient

$$I \sim Z_C^2 + 4Z_{Cl}^2 + 8Z_C Z_{Cl} \frac{\sin sR}{sR} + \\ + 12Z_{Cl}^2 \frac{\sin 1{,}63sR}{1{,}63sR}.$$

Si l'on pose $R = 1{,}75$ Å, on obtient une courbe d'intensité dont tous les maximums coïncident avec ceux de la courbe expérimentale. Donc, la méthode de diffraction électronique permet d'établir que la molécule CCl_4 possède une structure tétraédrique et que les distances C—Cl et Cl—Cl sont respectivement égales à 1,75 et $1{,}63 \cdot 1{,}75 = 2{,}85$ Å.

Dans le calcul de la courbe d'intensité pour le benzène il faut tenir compte du fait qu'il est difficile de déterminer la position des atomes d'hydrogène dans la molécule par la méthode de diffraction électronique. Ce fait est dû à ce que la charge du noyau de l'atome d'hydrogène (du proton), égale à l'unité, est trop petite devant celle des noyaux d'autres atomes. La diffusion des électrons par des protons est alors presque insensible et se voit faiblement sur les courbes d'intensité. Aussi dans le calcul du diagramme de diffraction des électrons pour le benzène ne peut-on, en première approximation, se référer qu'à la structure du « squelette » carboné.

Supposons que les six atomes de carbone de C_6H_6 se disposent dans un même plan en formant un hexagone régulier, la distance entre les atomes adjacents étant égale à R. Dans ce cas, comme il s'ensuit de la figure 57, chaque atome de carbone, en plus de soi-même, possède cinq voisins dont deux se trouvent à la distance R, deux à la distance $\sqrt{3}\,R = 1{,}74\,R$ et un à la distance $2R$. On en tire pour l'intensité de la diffusion l'expression

$$I \sim 6Z_C^2 + 12Z_C^2 \frac{\sin sR}{sR} + 12Z_C^2 \frac{\sin 1{,}74sR}{1{,}74sR} + 6Z_C^2 \frac{\sin 2sR}{2sR}.$$

Si l'on pose $R = 1{,}40$ Å, les positions de tous les maximums sur les courbes théorique et expérimentale se confondront. Donc, la méthode de diffraction électronique confirme l'hypothèse de la structure cyclique du benzène et permet de déterminer les dimensions de l'anneau benzénique. Le fait que toutes les liaisons dans l'anneau benzénique sont de même longueur, constaté par la dif-

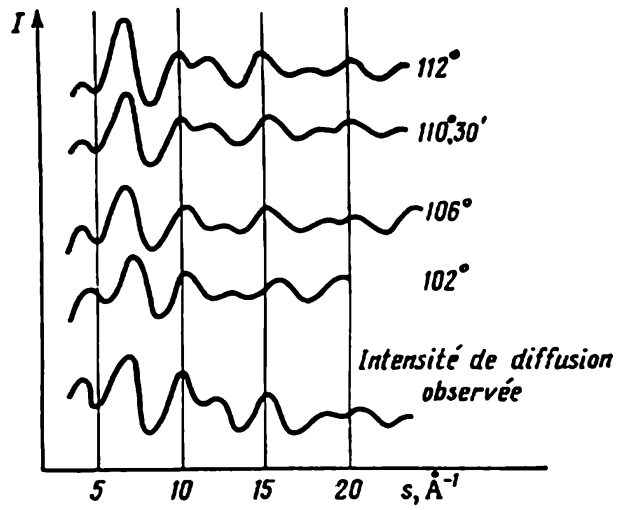


Fig. 58. Courbes théorique et observée de l'intensité de diffusion des électrons pour CHF_3

fraction électronique, est d'une grande importance. L'explication de ce phénomène à l'aide de la théorie chimique moderne est donnée plus loin.

La figure 58 fournit les courbes théorique et observée d'intensité de la diffusion des électrons pour CHF_3. Le calcul est fait pour diverses valeurs des angles entre les liaisons F—C—F. On peut déduire de la confrontation des courbes que la valeur de l'angle concerné est située pour la molécule CHF_3 entre 106 et 110°30'.

Le défaut de l'exploration au hasard est la nécessité de choisir au préalable un certain modèle de la molécule. Pour les molécules complexes, où plusieurs variantes de structure sont possibles, il devient difficile de retrouver celle qui répond à la vraie structure de la molécule. Il existe d'autres méthodes d'interprétation des diagrammes de diffraction des électrons exemptes de cette indétermination, mais leur exposé sort du cadre de ce livre. Cependant, un grand nombre de données dont l'importance est essentielle pour la chimie, ont été obtenues en recourant à l'interprétation des diagrammes de diffraction des électrons par la méthode d'exploration au hasard.

On a donné au *Tableau 12* quelques résultats de l'étude par la diffraction électronique de la structure des molécules.

La méthode de diffraction électronique ne peut être toujours utilisée pour la détermination de la structure des molécules. On a déjà noté qu'elle fixe avec difficulté la position des atomes d'hydrogène. L'application de la diffraction électronique se heurte également à des écarts au cas de molécules complexes constituées d'un grand nombre de groupes variés d'atomes.

Tableau 12

Structures de quelques molécules déterminées par diffraction électronique

Molécule	Distance interatomique, Å		Forme de la molécule
Br_2	Br—Br	2,28	Haltère
Cl_2	Cl—Cl	2,01	*Idem*
CO_2	C—O	1,13	Linéaire
CS_2	C—S	1,54	*Idem*
SO_2	S—O	1,43	Courbe, l'angle O—S—O est de 120± ±5°
CCl_4	C—Cl	1,75	Tétraèdre
PCl_3	P—Cl	2,00	Pyramide, l'angle Cl—P—Cl est de 101±2°
C_6H_6	C—C	1,40	Anneau plan
C_6H_{12}	C—C	1,52	Anneau avec enchaînement en zigzag des atomes
C_2H_6	C—C	1,55	
C_2H_4	C=C	1,34	
C_2H_2	C≡C	1,22	
BF_3	B—F	1,30	Plane, l'angle F—B—F est de 120°
SiF_4	Si—F	1,54	Tétraèdre
$N(CH_3)_3$	N—C	1,47	Pyramide, l'angle C—N—C est de 108°
P_4	P—P	2,21	Tétraèdre
$(HF)_n$	F—F	2,25	Chaîne en zigzag
cis-$C_2H_2Cl_2$	Cl—Cl	3,22	
trans-$C_2H_2Cl_2$	Cl—Cl	4,27	

2. Spectres moléculaires. Lors de l'étude des spectres atomiques on a établi que les raies spectrales apparaissent à la suite des transitions d'électrons dans l'atome de certains niveaux énergétiques sur d'autres. L'existence de niveaux d'énergie discrets dans les atomes est conditionnée par la nature quantique du mouvement des électrons. Hormis le mouvement des électrons, il peut se produire dans les molécules des déplacements des noyaux l'un par rapport à l'autre, les *oscillations* et les *rotations* d'atomes pouvant se déclencher autour du centre des masses. Ces mouvements sont également quantifiés mais en raison de la masse beaucoup plus grande de ces particules les niveaux énergétiques sont dans ce cas très resserrés. Les niveaux les plus difficiles à distinguer sont ceux des rotations des molécules.

Généralement, on étudie les *spectres d'absorption des molécules.* A cette fin on fait passer une lumière à travers la substance étudiée et au moyen d'un spectrographe on établit les longueurs des ondes absorbées. En absorbant un quantum de rayonnement, la molécule passe d'un état énergétique à un autre; ne sont absorbés que les quanta dont l'énergie est égale à l'énergie de ces transitions. Le

spectre d'absorption permet donc, comme le spectre d'émission, de juger de la nature des niveaux énergétiques dans la molécule.

En conformité avec l'exposé fourni ci-dessus on distingue trois types de spectres moléculaires: les *spectres des transitions électroniques*, les *spectres de vibration* (*d'oscillation*) et les *spectres de rotation* (*rotationnels*). A la figure 159 (v. *Annexe II*) sont indiquées les énergies et les longueurs d'onde du rayonnement, traduisant les différentes variations dans l'état des molécules.

Dans les molécules l'énergie la plus faible est celle des transitions rotationnelles. Il leur correspond un rayonnement situé dans l'*infrarouge lointain*. Les spectres de rotation peuvent s'observer à l'« état pur », sans superposition de variations d'autres formes de mouvement, dues aux transitions vibratoires et électroniques.

L'énergie des transitions vibratoires est près de 10 fois supérieure à l'énergie des transitions rotationnelles. Le rayonnement qui leur correspond se situe dans le *proche infrarouge*. Les variations dans les mouvements vibratoires des molécules s'accompagnent toujours de variations de rotation, aussi le spectre de vibration, à la différence du spectre de rotation, ne peut-il jamais s'observer à l'« état pur ». Ces spectres se superposent toujours en formant un *spectre de rotation-vibration*.

Aux transitions des électrons au sein des molécules, de même que dans les atomes, correspondent des énergies de quelques électrons-volts. Dans ce cas le rayonnement est *visible* ou *ultraviolet*. Les transitions électroniques s'accompagnent de variations dans les mouvements vibratoire et de rotation; tous ces changements se traduisent dans le spectre qui dans ce cas est l'image de toutes les modifications énergétiques se produisant dans les molécules.

L'étude des spectres moléculaires fournit de nombreuses et importantes informations sur les molécules et leur structure.

L'étude des spectres de rotation permet de déterminer le *moment d'inertie* de la molécule (le sens physique de la notion de moment d'inertie est analysé dans l'*Annexe VI*) dont la connaissance autorise de formuler certaines conclusions sur la structure de la molécule.

Etablissons l'équation décrivant les fréquences des raies du spectre de rotation d'une molécule diatomique constituée des atomes A et B. A cette fin exprimons l'énergie du mouvement de rotation au moyen du moment cinétique M et du moment d'inertie I de la molécule (v. *Annexe VI*):

$$E_{\text{rot}} = M^2/2I. \qquad \text{(III.6)}$$

Pour trouver l'expression définissant le moment cinétique M, il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour une particule tournant uniformément à une distance constante du centre. Un tel système est appelé *rotateur rigide*. Comme il a été indiqué [équation (I.65)],

la solution donne

$$M = \hbar \sqrt{J(J+1)}. \qquad \text{(III.7)}$$

Le nombre quantique qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2, . . ., est désigné, comme il est admis en spectroscopie moléculaire, par la lettre J. En portant (III.7) dans (III.6), il vient

$$E_{\text{rot}} = (\hbar^2/2I)\, J\,(J+1). \qquad \text{(III.8)}$$

L'équation (III.8) détermine les niveaux d'énergie de la molécule en rotation.

Cherchons la différence d'énergies ΔE_{rot} entre deux niveaux pour lesquels J diffère de l'unité. Soit J le nombre quantique d'un des niveaux et $J+1$ celui de l'autre, alors

$$\Delta E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I}\left[(J+1)(J+2) - J(J+1)\right] = \frac{\hbar^2}{I}(J+1). \qquad \text{(III.9)}$$

Le nombre d'onde des raies spectrales correspondant à la transition de la molécule d'un état rotatoire en un autre est déterminé par la relation $\bar{\nu} = 1/\lambda = \Delta E_{\text{rot}}/hc$, d'où, compte tenu de (III.9), il vient

$$\bar{\nu} = (h/4\pi^2 Ic)\,(J+1). \qquad \text{(III.10)}$$

A l'aide de l'équation (III.10) on obtient, d'après les longueurs d'onde des raies du spectre de rotation, le moment d'inertie dont la valeur permet de trouver la distance entre les noyaux des atomes A et B (v. *Annexe VI*). On peut également obtenir les relations permettant de déterminer à partir des spectres de rotation les distances interatomiques dans les molécules constituées de plus de deux atomes.

Avec le déplacement des atomes dans la molécule de la position d'équilibre il apparaît une *force de rappel* f. En supposant qu'elle est proportionnelle au déplacement Δr, c'est-à-dire que

$$f = k\,\Delta r, \qquad \text{(III.11)}$$

on se conforme à la condition d'une oscillation harmonique. Le coefficient de proportionnalité k est appelé *constante de force*. Cette grandeur se détermine par l'analyse du spectre de vibration à partir de l'équation

$$\Delta E_{\text{vib}} = \hbar \sqrt{k/m^0}, \qquad \text{(III.12)}$$

exprimant la différence entre deux niveaux énergétiques d'un oscillateur harmonique; m^0 est la masse réduite (v. *Annexe VI*). La valeur de k est fonction de la nature des atomes et de la multiplicité de la liaison. C'est ainsi que si $k_{Cl_2} = 3{,}21 \cdot 10^5$ et $k_{HCl} = 4{,}74 \cdot 10^5$ (liaison simple), $k_{O_2} = 11{,}3 \cdot 10^5$ (liaison double), $k_{N_2} = 22{,}4 \cdot 10^5$ (liaison triple) dyn/cm. Dans la suite des analogues HF-HCl-HBr-HI elle diminue de $8{,}65 \cdot 10^5$ (HF) à $2{,}89 \cdot 10^5$ dyn/cm(HI).

Pour de grands Δr les oscillations deviennent anharmoniques. La force de rappel diminue progressivement avec l'accroissement de la distance interatomique, et l'équation (III.11) cesse d'être valable.

Vraisemblablement, en augmentant l'énergie du rayonnement agissant sur la molécule, il est possible d'aboutir à la décomposition de la molécule, à sa dissociation. L'accroissement subséquent de l'énergie fournie n'entraînera que l'augmentation de la vitesse du mouvement de translation des atomes formés au cours de la dissociation, qui n'est plus quantifié. Aussi pour une longueur d'onde déterminée le spectre devient-il continu. De même que l'énergie de détachement de l'électron de l'atome (énergie d'ionisation) est calculée d'après la limite quantique du spectre atomique, l'énergie de dissociation de la molécule peut être calculée d'après la limite quantique du spectre moléculaire, d'où l'on peut déduire l'énergie de liaison.

Le *Tableau 13* rassemble l'information sur la structure de quelques molécules et l'énergie de liaison obtenue par l'étude spectroscopique. Comme le montrent les *Tableaux 12* et *13*, les résultats

Tableau 13

Résultats de l'étude spectroscopique de quelques molécules di et triatomiques de corps à l'état gazeux

Molécule	r, Å	$E_{liaison}$, eV
H_2	0,74116	4,4763
Li_2	2,6725	1,03
Na_2	3,0786	0,73
Cl_2	1,988	2,475
HF	0,9175	5,8
HCl	1,2744	4,430
KCl	2,6666	4,97
CsI	3,315	3,37

Molécule	Distance internucléaire, Å		Angle valenciel, degré
(1) (3) (2)	r_{1-3}	r_{2-3}	
O=C=O	1,160	1,160	180
H—O—H	0,958	0,958	104,5
O=S=O	1,432	1,432	122
O_3	1,278	1,278	117
O=C=S	1,160	1,560	180
H—C≡N	1,059	1,157	180

des déterminations par diffraction électronique et l'étude spectroscopique de la structure des molécules coïncident pour Cl_2, CO_2 et SO_2 de façon satisfaisante. La précision de la détermination spectroscopique de r est beaucoup supérieure à celle de la diffraction électronique.

Outre les méthodes spectroscopique et de diffraction électronique, un rôle important dans la détermination de la structure des molécules est joué par l'*analyse structurale aux rayons X* (*radiocristallographie*). Il faut remarquer que la configuration de la molécule dans le cristal peut différer sensiblement de celle de la molécule isolée.

CHAPITRE 3

PRINCIPAUX TYPES DE LIAISONS CHIMIQUES : LIAISONS IONIQUE ET COVALENTE

1. Electronégativité des éléments. Soit deux atomes A et B qui entrent en interaction, la liaison chimique se réalisant aux dépens du déplacement de l'électron d'un atome à l'autre. Une question se pose lequel de ces atomes accaparera l'électron ? Supposons que l'électron passe de A vers B. Ce processus implique un dégagement d'énergie $(E_B - I_A)$, où E_B est l'affinité électronique de l'atome B et I_A l'énergie d'ionisation de l'atome A. Dans le cas d'un transfert inverse, c'est l'énergie $(E_A - I_B)$ qui sera dégagée. Le sens du processus se déterminera par le gain maximal d'énergie, car le dégagement d'énergie stabilise le système. Supposons que le transfert s'effectue de fait de l'atome A vers l'atome B. Cela signifie que $(E_B - I_A) > (E_A - I_B)$ ou que $(I_B + E_B) > (I_A + E_A)$. La grandeur $\frac{1}{2}(I + E)$ a reçu la dénomination d'*électronégativité*. Désignons-la par x. Ainsi,

$$x = \frac{1}{2}(I + E). \qquad \text{(III.13)}$$

Donc, l'électron se déplacera vers l'atome de l'élément dont l'électronégativité est plus grande. L'*électronégativité* caractérise la tendance de l'atome considéré à accaparer des électrons au cours de la formation de la liaison chimique. Le procédé mentionné de calcul de l'électronégativité a été proposé par le physico-chimiste américain Robert Mulliken. Le défaut de ce procédé réside dans le fait que l'affinité électronique n'est connue que pour des atomes peu nombreux.

La figure 59 fournit les valeurs de l'électronégativité de différents éléments dues à Pauling qui proposa un autre procédé de détermination de ces valeurs. Dans le système de Pauling l'électronégativité du fluor est posée par convention égale à 4. Le tracé peu habituel du graphique est adopté pour l'accorder avec le tableau périodique. Comme il fallait s'y attendre, la plus grande valeur de x est celle du fluor et la plus petite, celle du césium. L'hydrogène occupe une position intermédiaire, autrement dit dans l'interaction

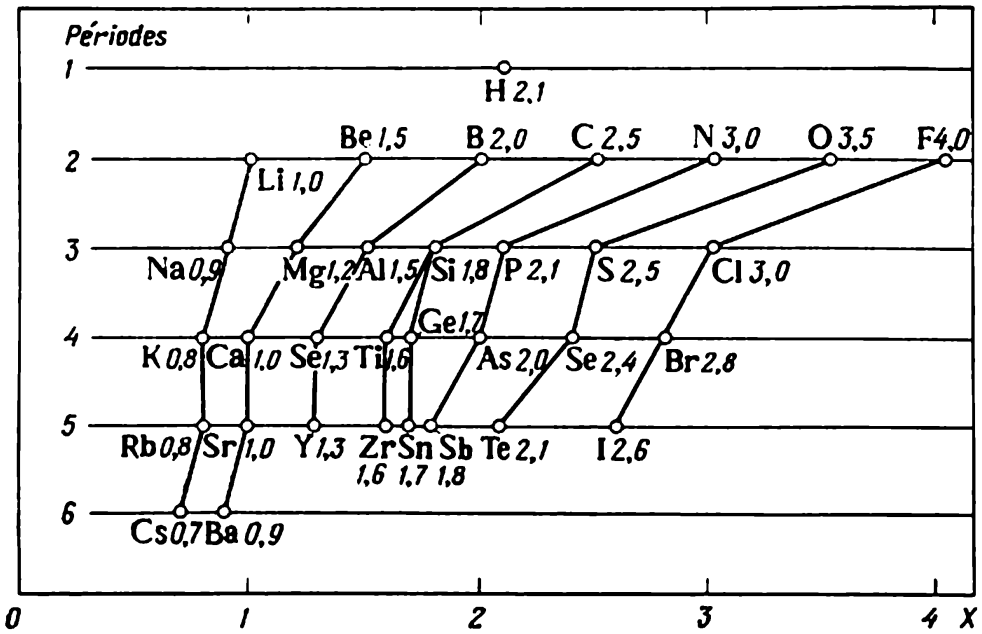


Fig. 59. Electronégativités d'éléments chimiques (selon Pauling)

avec certains éléments (F par exemple) il cède son électron, tandis que dans l'interaction avec d'autres (Rb par exemple) il acquiert un électron.

Il a été proposé plusieurs (environ 20) échelles d'électronégativité fondées sur différentes propriétés des substances (distances internucléaires, énergie de liaison, etc.). Elles fournissent des valeurs variées de x, mais ce qui importe, c'est leurs différences. Par contre, les valeurs relatives de x sont proches. La coïncidence qualitative des résultats fournis par de différentes échelles témoigne de la conformité de disposition des éléments dans la série d'électronégativités.

D'un rôle plus important sont les considérations suivantes: en utilisant l'électronégativité comme grandeur caractérisant la capacité de l'atome d'attirer les électrons de valence, il faut se rappeler qu'on ne peut, rigoureusement parlant, attribuer à l'élément une électronégativité constante. Elle est fonction du composé concret au sein duquel se trouve l'atome considéré, ainsi que de la nature des atomes qui environnent ce dernier. C'est ainsi que l'atome de chlore libre et l'atome de chlore engagé dans les molécules Cl_2, NaCl, CCl_4 et $PdCl_2$ ne possèdent pas les mêmes propriétés. On doit donc parler non pas de l'électronégativité des éléments en général, mais de l'électronégativité d'un élément établissant des liaisons chimiques concrètes au sein d'un environnement concret et se trouvant en état valenciel concret. Toutefois, malgré cette interprétation de l'électronégativité, c'est une notion fort utile à l'explication de nombreuses propriétés des liaisons chimiques.

2. Liaisons ionique et covalente. Le transfert de l'électron au cours d'interaction entre les atomes A et B, se différenciant fortement en électronégativité, transforme ces atomes en des ions de charge opposée

$$A = A^+ + e + I_A, \qquad (III.14)$$

$$B + e = B^- - E_B, \qquad (III.15)$$

où I_A et E_B sont l'énergie d'ionisation de l'atome A et l'affinité électronique de l'atome B.

L'attraction électrostatique entre A et B se solde par la formation d'une molécule :

$$A^+ + B^- = A^+B^- + E \qquad (III.16)$$

(E est l'effet énergétique). Les ions dans la molécule se situent ainsi à la distance à laquelle l'attraction est équilibrée par la répulsion (de couches électroniques de même charge des ions et des noyaux). C'est de la sorte qu'est engendrée la *liaison ionique* appelée aussi *hétéropolaire* ou *d'électrovalence*. La liaison ionique correspond à la réaction

$$A + B = A^+B^- + I_A - E_B + E, \qquad (III.17)$$

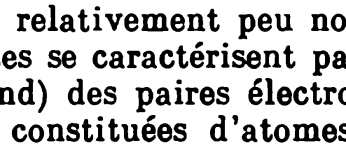
obtenue en faisant la somme de (III.14), (III.15) et (III.16).

La dissociation des atomes des sous-groupes principaux du tableau périodique en ions s'accompagne de la transformation de leurs couches électroniques en couches électroniques stables de gaz rares correspondants. C'est ainsi qu'avec la formation de KF l'ion K^+ acquiert la configuration électronique de Ar et l'ion F^-, celle de Ne. Ces idées ont été exposées par Walter Kossel en 1916. Comme on le verra plus loin, le transfert total d'électrons d'un atome à un autre ne se produit jamais, il n'existe pas de liaison ionique à 100 %.

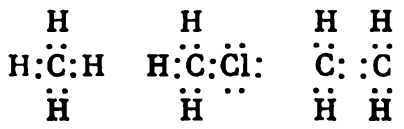
L'interaction chimique ne se limite pas à la formation de la liaison ionique. Si, par exemple, on considère que dans ClF comme dans CsF l'électron de valence est accaparé par le fluor, le calcul fournit une énergie de rupture négative pour la liaison Cl—F. Cela signifie que la molécule ClF ne peut exister, situation contredite par l'expérience de façon évidente : bien que le fluorure de chlore soit une substance très réactive, il est tout de même stable (la valeur expérimentale de l'énergie de liaison vaut 2,6 eV). La conclusion est évidente : la liaison dans cette molécule n'est pas ionique.

Examinons maintenant une molécule constituée d'atomes de même électronégativité. Un exemple nous en est fourni par la molécule H_2. Dans leur lutte pour l'électron les deux atomes se trouvent alors en position identique. Dans les années 1916-1918, les Américains Lewis et Langmuir émirent l'hypothèse que la liaison chimique était assurée par la mise en commun de la paire (doublet) d'électrons appartenant aux deux atomes. La liaison assurée par la mise en

commun d'une paire d'électrons est dite *covalente* ou *homopolaire*. Si l'on remplace le trait de valence, en se conformant à Lewis et Langmuir, par deux points figurant cette paire (doublet) électronique au lieu de H—H, on peut écrire H : H. En utilisant ces notations pour la couche périphérique (électrons de valence) d'atomes à électrons multiples, on peut représenter la structure des molécules de chlore et d'azote sous la forme suivante :



En étendant ces notations aux molécules constituées d'atomes d'éléments variés, on obtient



Le nombre de ces exemples peut être multiplié si l'on tient compte du grand nombre de composés organiques à liaison covalente. De même que dans le cas de la liaison ionique, il se manifeste ici une tendance à former des octets (ou des doublets) électroniques.

Il faut remarquer que si l'on exclut les molécules constituées de mêmes atomes (elles sont relativement peu nombreuses), toutes les autres molécules covalentes se caractérisent par un certain déplacement (plus ou moins grand) des paires électroniques vers l'un des atomes vu qu'elles sont constituées d'atomes se différenciant en électronégativité. C'est une liaison *covalente polarisée* (liaison intermédiaire). Aux molécules à liaison polarisée se rapportent, par exemple, CF_4, CH_3Cl. On représente la liaison covalente polarisée soit par le déplacement de paires de points correspondantes soit par la flèche : Cl $\rightarrow$ F. La polarité de la liaison O $\leftarrow$ H explique de nombreuses propriétés de l'eau, en particulier la dissociation électrolytique des substances qui y sont dissoutes.

Dans la vision de l'exposé fourni ci-dessus, la liaison ionique peut être interprétée comme le cas limite de la liaison covalente polarisée, quand la (ou les) paire électronique est complètement déplacée, c'est-à-dire devient partie intégrante de la couche électronique d'un des atomes.

Le nombre de molécules covalentes A_2 est limité au nombre d'espèces d'atomes du tableau périodique. Quant aux molécules symétriques A_n où $n > 2$, elles sont peu nombreuses. Les molécules à liaison purement ionique n'existent pratiquement pas. Aussi dans les molécules de la plupart de composés connus (leur nombre atteint actuellement plus de trois millions) la liaison chimique est-elle une liaison covalente polarisée.

3. Moment dipolaire et structure des molécules. Supposons qu'on a trouvé le centre de gravité des porteurs de charge négatifs et posi-

tifs de la molécule. On peut alors diviser toutes les substances en deux groupes. Dans l'un se trouveraient les substances dans les molécules desquelles les deux centres de gravité coïncident. Ces molécules sont dites *non polaires*. A ce groupe appartiennent toutes les molécules diatomiques covalentes du type A_2, de même que les molécules triatomiques et à plus d'atomes, possédant une structure de haute symétrie, par exemple CO_2, CS_2, CCl_4, C_6H_6, etc. Dans le second groupe entrent toutes les substances dont les molécules se caractérisent par une asymétrie électrique, c'est-à-dire celles dont les centres de gravité des porteurs de charge ne coïncident pas. Ces molécules sont appelées *polaires*. A ce groupe appartiennent les combinaisons à liaison ionique (CsF par exemple), toutes les substances du type AB (car leurs atomes ont une électronégativité différente) et un grand nombre de molécules plus complexes.

La polarité de la molécule se caractérise par son *moment dipolaire*

$$\mu = ql, \qquad \text{(III.18)}$$

où l est la distance séparant les centres des porteurs de charge positifs et négatifs;

q la valeur de ces charges.

Plus les molécules sont polaires, plus sont déplacées vers l'un des atomes les paires électroniques de valence et plus grand est μ. Au contraire, si l'asymétrie électrique des molécules est faible, μ n'est pas grand. Les moments dipolaires se déterminent expérimentalement en mesurant la *constante diélectrique* à des températures variées.

Si l'on plonge la substance dans un champ électrique extérieur engendré par un condensateur, la capacité de ce dernier s'accroît de ε fois, c'est-à-dire que

$$\varepsilon = c/c_0, \qquad \text{(III.19)}$$

où c_0 et: sont les capacités du condensateur dans le vide et avec la substance;

ε est la constante diélectrique de la substance.

L'accroissement de la capacité (du fait de la diminution de l'intensité du champ électrique) est dû non seulement à la présence d'un moment dipolaire permanent μ, propre aux molécules de la substance concernée, mais également à leur déformation sous l'action du champ. Autrement dit, sous l'action du champ électrique non seulement les molécules de la substance polaire tendent à s'orienter (dans la direction du champ) mais également un *moment dipolaire induit* μ_{ind} est engendré du fait du déplacement des électrons (et partiellement des noyaux).

Pour des champs peu intenses, on peut admettre que le moment dipolaire induit est proportionnel à l'intensité du champ E:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E. \tag{III.20}$$

Le coefficient de proportionnalité α est appelé *polarisabilité* (ou *polarisabilité de déformation*). Il est d'autant plus grand que la molécule est plus susceptible de se déformer, c'est-à-dire que moins rigide est son enveloppe électronique. Le moment dipolaire induit disparaît aussitôt que le champ s'efface: selon (III.20) pour $E = 0$ on a aussi $\mu_{\text{ind}} = 0$.

On peut montrer que pour les gaz, de même que pour des substances polaires dissoutes dans des solvants non polaires, il existe entre ε et μ une relation traduite par l'équation

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_0\left(\alpha + \frac{N_0\mu^2}{3RT}\right), \tag{III.21}$$

où M est la masse moléculaire de la substance;

ρ sa densité;

N_0 le nombre d'Avogadro;

R la constante universelle des gaz;

T la température absolue.

L'équation (III.21) est appelée *équation de Langevin-Debye*. Sa déduction est fondée sur l'application à l'orientation des dipôles électriques de la théorie (mise au point par le physicien français Langevin) du phénomène analogue — orientation des dipôles magnétiques dans un champ magnétique.

Le premier terme de la somme (entre parenthèses) dans l'équation de Langevin-Debye correspond à l'effet de déformation et le second, à l'effet d'orientation. Ce dernier doit évidemment être d'autant plus important que la molécule est polaire, c'est-à-dire que plus μ est grand et plus basse est la température, car l'échauffement en accélérant l'agitation thermique des molécules gêne leur orientation *. En conformité avec l'équation (III.21), aux températures basses, c'est l'effet d'orientation qui prédomine, tandis qu'aux hautes températures, c'est l'effet de déformation qui devient prépondérant.

Introduisons les notations:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho} = y, \tag{III.22}$$

$$(4\pi N_0\alpha)/3 = A, \tag{III.23}$$

$$(4\pi N_0^2\mu^2)/9R = B, \tag{III.24}$$

$$1/T = x. \tag{III.25}$$

* α et, partant, μ_{ind} ne dépendent pas de la température vu que la différence entre les niveaux fondamental et excité des électrons dans les molécules est très grande, c'est-à-dire que pour le réarrangement de la couche électronique il est nécessaire de dépenser une énergie importante à laquelle correspond une très haute température.

Alors l'équation (III.21) peut s'écrire sous la forme:

$$y = A + Bx. \qquad \text{(III.26)}$$

Aussi, si l'on porte sur l'axe des abscisses l'inverse de la température absolue et sur l'axe des ordonnées la grandeur $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}$, obtiendra-t-on

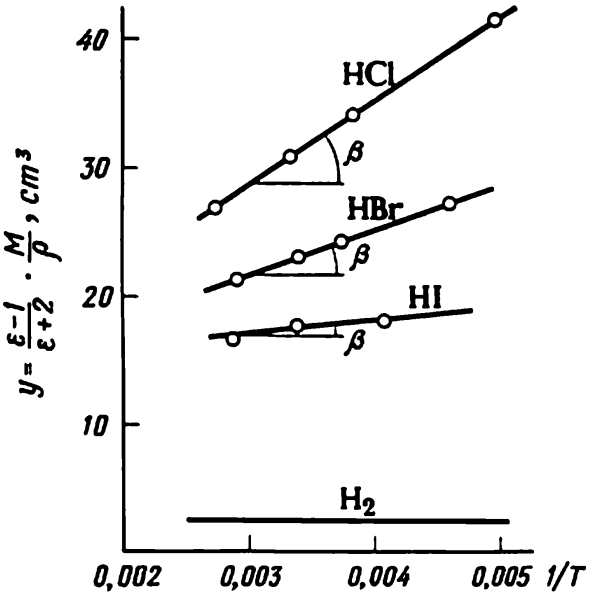


Fig. 60. Graphique servant à la détermination du moment dipolaire ($\mu = 0{,}01282 \cdot 10^{-18}\sqrt{\operatorname{tg}\beta}$)

une droite d'après la pente de laquelle (B) il est aisé de retrouver le moment dipolaire. En effet, des équations (III.24) et (III.26) il s'ensuit que

$$\mu = \sqrt{(9RB)/4\pi N_0^2} = 0{,}01282 \cdot 10^{-18}\sqrt{B}. \qquad \text{(III.27)}$$

Pour tracer cette droite, il faut mesurer la capacité du condensateur avec la substance étudiée au moins pour deux températures ainsi que connaître la densité de la substance à ces deux températures.

Le procédé de calcul est illustré par la figure 60 ($B = \operatorname{tg}\beta$). On y voit que $\mu_{HCl} > \mu_{HBr} > \mu_{HI}$ et que $\mu_{H_2} = 0$. A l'aide de l'équation (III.21) et en se référant à la figure 60, il est également aisé de déterminer α.

Apprécions l'ordre de grandeur de μ: vu que $e = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ et l est de l'ordre de grandeur des molécules (10^{-8} cm), μ est une grandeur de l'ordre de 10^{-18}. Cette unité de moment dipolaire a reçu le nom de *debye* (D).

Les moments dipolaires de quelques molécules sont donnés au *Tableau 14*.

Tableau 14

Moments dipolaires de quelques molécules

Molécule	μ, D	Molécule	μ, D	Molécule	μ, D
H_2O	1,84	N_2O	0,17	CsF	7,9
H_2O_2	2,26	NO	2,16	CsCl	10,4
HF	1,91	NO_2	0,29	CsI	12,1
HCl	1,08	HNO_3	2,16	CH_3OH	1,71
HBr	0,79	F_2O	0,30	C_2H_5OH	1,67
HI	0,38	BrF	1,29	$CHCl_3$	1,01
NH_3	1,48	O_3	0,53	HCOOH	1,35
PH_3	0,58	H_2S	1,10	CH_3COOH	1,73
AsH_3	0,13	NaCl	10	$C_6H_5CH_3$	0,37

Voyons sur un exemple comment varie cette propriété dans le groupe de substances semblables. Pour HCl, HBr et HI les moments dipolaires sont respectivement 1,04; 0,79 et 0,38 D. La chute de μ

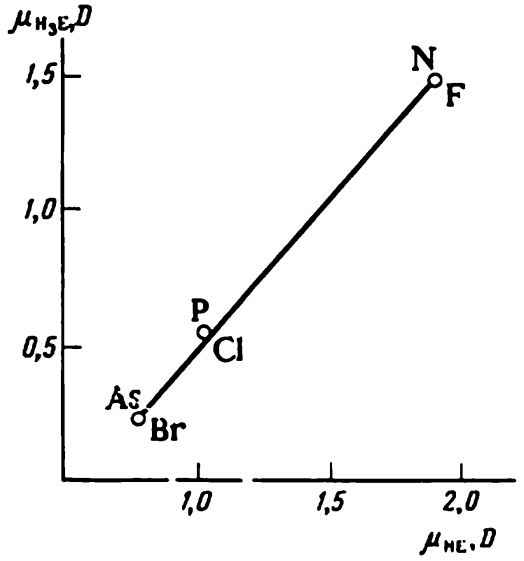


Fig. 61. Comparaison de moments dipolaires de composés hydrogénés d'éléments des Ve et VIIe groupes du tableau périodique

dans cette suite s'explique par le fait qu'avec la diminution de la différence d'électronégativité s'affaiblit le degré de polarité de la liaison.

Le parallélisme de la variation des valeurs de μ dans deux suites semblables est illustré sur la figure 61.

Dans l'étude des moments dipolaires des molécules complexes il devient rationnel d'attribuer à chaque liaison une valeur déterminée de μ en tenant compte non seulement de sa valeur mais aussi

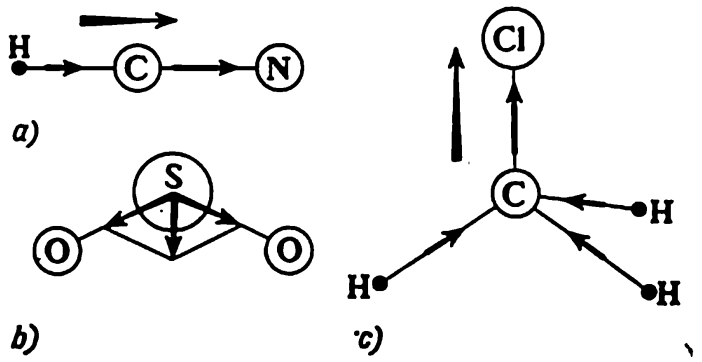


Fig. 62. Addition des moments dipolaires des liaisons dans les molécules:
a — HCN; *b* — SO_2; *c* — CH_3Cl

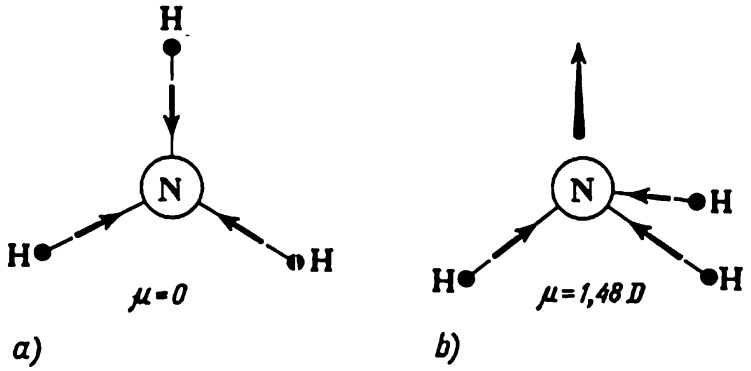


Fig. 63. Moments dipolaires de deux variantes imaginaires de structure de la molécule NH_3:
a — plane; *b* — pyramidale

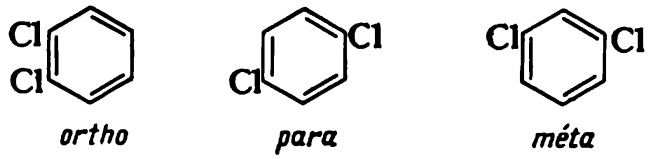
de son signe (suivant le sens de déplacement des électrons), autrement dit en assimilant le moment dipolaire de la liaison à un vecteur. De plus, il faut tenir compte de la contribution apportée au moment dipolaire par les paires d'électrons non partagées.

Le moment dipolaire d'une molécule polyatomique peut être considéré comme égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons (en négligeant leur influence mutuelle). L'addition vectorielle des moments dipolaires des liaisons est montrée sur la figure 62 (on admet que dans tous les cas le vecteur est dirigé du + au —).

De ce qui vient d'être exposé il s'ensuit que la définition du moment dipolaire permet de fixer la nature de la liaison chimique (ionique ou covalente) et la structure géométrique de la molécule. C'est ainsi que pour déterminer la structure de la substance, on calcule μ (d'après la règle d'addition des vecteurs) pour divers modèles. Le modèle correct est celui pour lequel la valeur calculée est la plus proche de la valeur expérimentale.

Examinons quelques exemples simples. Des deux variantes concevables (*a* et *b*) de la structure de la molécule d'ammoniac

(fig. 63) on choisit la variante *b*, puisque les mesures montrent que la molécule est polaire. On a synthétisé le dichlorobenzène $C_6H_4Cl_2$. Lequel des trois?



Supposons que le moment dipolaire du composé obtenu soit égal au moment dipolaire du chlorobenzène C_6H_5Cl. Alors en construisant le parallélogramme des moments dipolaires des liaisons (fig. 64),

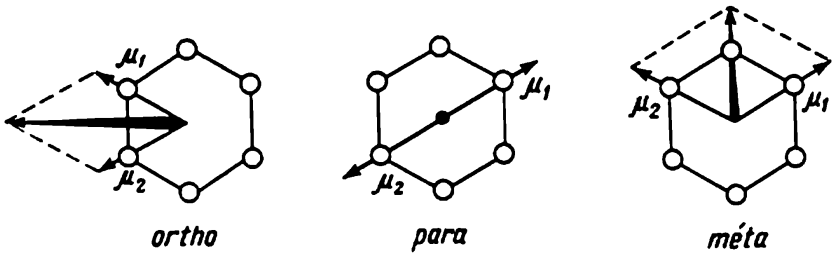
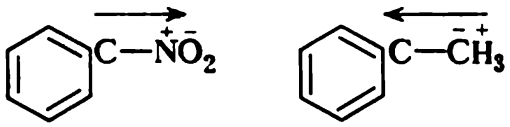


Fig. 64. Moments dipolaires des isomères du dichlorobenzène (chaque flèche à l'échelle donnée est égale à la grandeur μ_{C-Cl})

on s'assure que c'est l'isomère *méta* qui a été synthétisé, car pour le *para*-dichlorobenzène $\mu = 0$ et pour l'*ortho*-dichlorobenzène * $\mu = \mu_{C-Cl}\sqrt{3}$.

D'après le moment dipolaire on peut également distinguer les isomères *cis* des isomères *trans*. C'est ainsi que le dichloréthylène *trans*, à la différence du dichloréthylène *cis*, a un moment dipolaire égal à zéro.

En présence dans la molécule de substituants polyatomiques il faut tenir compte de leur nature. On peut l'illustrer sur l'exemple du nitrobenzène et du toluène



Les groupements NO_2 et CH_3 apportent des contributions au moment dipolaire de la molécule différant non seulement par leur valeur mais aussi par leur signe.

* En mesurant pour cette dernière substance la grandeur μ, on constatera que l'expérience fournit une valeur quelque peu inférieure à celle du calcul, ce qui est dû à la répulsion qui se manifeste entre les atomes de chlore très rapprochés et portant des charges négatives.

4. Charges effectives. Quand l'atome crée une liaison chimique, sa densité électronique varie. Cette variation peut être prise en compte en attribuant à l'atome une *charge effective* δ (en unités de charge électronique). Les charges effectives traduisant l'asymétrie du nuage électronique sont des quantités conventionnelles, car le nuage électronique est délocalisé et on ne peut le « répartir » entre les noyaux.

Pour les atomes formant une molécule covalente, $\delta = 0$; dans une molécule ionique la charge effective des atomes est égale à la charge ionique. Pour toutes les autres molécules (polaires) elle a une valeur intermédiaire.

Sous l'action d'un champ extérieur δ croît jusqu'à la valeur associée à la liaison ionique. Un tel accroissement est d'autant plus grand que la polarisabilité est importante, cette dernière, de son côté, augmente avec l'électronégativité.

Les valeurs de δ sont déterminées par différentes méthodes: sur la base de l'étude des spectres d'absorption optiques, des spectres de rayons X, de la résonance magnétique nucléaire, etc.

La charge effective peut être prise pour mesure de polarisation de la liaison covalente. C'est ainsi que le calcul effectué au moyen des spectres d'absorption de rayons X a donné pour l'hydrogène chloré les valeurs suivantes: $H^{+0,2}Cl^{-0,2}$. Ce résultat peut être interprété ainsi: dans la molécule HCl la région de recouvrement maximal des nuages électroniques de liaison est déplacée du côté du chlore plus électronégatif, l'atome d'hydrogène étant ainsi polarisé positivement ($\delta = 0,2$) et l'atome de chlore, négativement ($\delta = -0,2$). Mais on peut s'exprimer autrement: la liaison dans la molécule HCl est ionique pour environ 20 %. Elle est donc proche de la liaison covalente. La molécule NaCl pour laquelle on a

Tableau 15

Charges effectives d'atomes pour quelques composés

Substance	Atome	δ	Substance	Atome	δ
HCl	Cl	—0,2	$GeBr_4$	Ge	+1,1
SO_2Cl_2	Cl	—0,1		Br	—0,3
$C_2H_4Cl_2$	Cl	0	$ZnBr_2$	Zn	+0,5
$KClO_3$	Cl	+0,7		Br	—0,25
$LiClO_4$	Cl	+0,8	IBr	Br	—0,1
H_2S	S	—0,2	GeH_4	Ge	+0,2
SO_2	S	—0,1	GeO_2	Ge	+1,0
SCl_2	S	+0,2	$K_2Cr_2O_7$	Cr	+0,1
$CaSO_4$	S	+0,4	K_2CrO_4	Cr	+0,2
$KMnO_4$	Mn	+0,3	$CrCl_3$	Cr	+1,3
$CaTiO_3$	Ca	+1,5	$CrCl_2$	Cr	+1,9

$Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$ est un exemple du composé dont la liaison chimique est, au contraire, proche de l'ionique. Ces résultats sont soutenus par les données suivantes: $\mu_{HCl} = 1,0$ D, $\mu_{NaCl} = 10$ D.

Les valeurs de δ pour les atomes analogues dans des composés du même type varient régulièrement. C'est ainsi que dans la série HHal on a: $\delta_F = 0,45$; $\delta_{Cl} = 0,2$; $\delta_{Br} = 0,12$; $\delta_I = 0,05$. Vraisemblablement, dans des séries semblables de molécules on observera un parallélisme quantitatif entre les valeurs de δ et celles de μ.

Le *Tableau 15* donne les valeurs des charges effectives d'atomes pour quelques composés, qui ont été obtenues à l'aide des spectres d'absorption de rayons X. Bien que ces valeurs de δ soient approchées, il est possible d'en tirer des conclusions déterminées: c'est ainsi qu'un fait attire l'attention, celui de l'absence de composé pour lequel la charge effective serait supérieure à 2; dans les composés d'un même atome la charge effective diminue avec l'augmentation du nombre d'oxydation ($Cr^{+2}Cl_2$-$Cr^{+3}Cl_3$-$K_2Cr^{+6}O_4$), c'est-à-dire que plus la valence formelle est élevée, plus la part de la liaison covalente est grande (ce qui est dû à l'affaiblissement de la polarité des liaisons à mesure que leur nombre croît).

CHAPITRE 4

INTERPRÉTATION QUANTIQUE DE LA LIAISON COVALENTE

On ne fut arrivé d'établir les causes de la création de liaison entre les atomes qu'après avoir découvert les lois du mouvement des microparticules, c'est-à-dire quand avait été créée la mécanique quantique. En 1927, un an après la publication de l'article de Schrödinger dans lequel il proposa une équation qui porte son nom, apparut le mémoire des physiciens allemands Heitler et London qui contenait une approximation quantique permettant de résoudre l'équation dans le cas de la molécule d'hydrogène. Ce mémoire marqua la première tentative de l'application de la mécanique quantique à la résolution des problèmes chimiques.

Il faut remarquer que la solution exacte * de l'équation de Schrödinger pour des problèmes concrets de la théorie atomique et moléculaire se heurte à de grandes difficultés mathématiques qu'on n'est arrivé à surmonter que dans des cas peu nombreux. A savoir, la solution n'a été trouvée, pour l'instant, que pour des systèmes à électron unique — l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, de même que pour la molécule ionisée d'hydrogène H_2^+. Pour les autres atomes et molécules on ne peut actuellement obtenir que des *solutions approchées* de l'équation de Schrödinger. Ces solutions présentent une grande importance pour la chimie, car elles permettent d'interpréter la nature et les propriétés des liaisons chimiques. Aussi avant d'aborder l'étude de l'interprétation quantique de la liaison chimique est-il logique de se familiariser avec certains procédés mathématiques utilisés pour la résolution approchée de l'équation de Schrödinger.

---

* Sous l'expression de solution exacte de l'équation de Schrödinger on sous-entend ici comme ailleurs sa résolution précise au sens mathématique, c'est-à-dire l'obtention d'expressions analytiques pour ψ et E, qui, une fois portées dans l'équation de Schrödinger pour le problème concerné, la transforment en une identité. La solution approchée ne sera donc pas peu précise au sens pratique. On verra plus loin que les méthodes approchées permettent de calculer l'énergie de liaison dans la molécule H_2 avec une précision non inférieure à celle des résultats de l'expérience.

1. Résolution de l'équation de Schrödinger avec l'utilisation de fonctions approchées. Pour le modèle simple et imaginaire, celui du mouvement de la particule dans une boîte (un puits carré), l'équation de Schrödinger et sa solution ont été déjà étudiées plus haut. Dans le problème de la particule dans une boîte on est arrivé à trouver la fonction ψ et l'expression de l'énergie E vérifiant l'équation de Schrödinger pour le cas étudié. La solution s'est avérée non compliquée vu que l'énergie potentielle U de la particule a pu être prise égale à zéro. Le problème s'est ainsi ramené à la recherche de la fonction dont la dérivée seconde est décrite par la même fonction prise avec un signe contraire. Il est connu qu'à cette condition satisfait la fonction sinus.

Comme on le verra plus loin, en étudiant la molécule d'hydrogène, on décrit la fonction de l'énergie potentielle des électrons par une expression comprenant 6 termes. Pour les autres molécules l'énergie potentielle des électrons est exprimée par des relations beaucoup plus compliquées. Il est impossible dans ces cas de trouver la fonction ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger. Aussi recherche-t-on la fonction et les valeurs de E proches des ψ et E inconnues, solution de l'équation de Schrödinger.

Pour le mouvement d'une seule particule cette équation prend la forme

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U(x,\ y,\ z)\,\psi=E\psi. \quad \text{(III.28)}$$

Elle peut être écrite sous une forme plus condensée qui facilite la recherche des solutions approchées. Introduisons les notations permettant de donner à cette équation une forme telle que pour une fonction déterminée de l'énergie potentielle $U(x,\ y,\ z)$ la grandeur E puisse être retrouvée à l'aide d'une fonction prise pour une approximation suffisamment voisine de la fonction ψ inconnue, solution de l'équation de Schrödinger.

Profitons de la notation

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2). \quad \text{(III.29)}$$

Le symbole ∇^2 (nabla au carré) est appelé *opérateur de Laplace* (ou *laplacien*) *. L'opérateur de Laplace est un symbole conventionnel désignant l'opération sommation des dérivées secondes de la fonction en coordonnées. Avec l'introduction de ce symbole l'équation de Schrödinger prend la forme

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi+U\psi=E\psi, \quad \text{(III.30)}$$

en présumant que U est une fonction des coordonnées x, y et z.

* On appelle *opérateur* le symbole d'une opération mathématique qui a pour effet de transformer une fonction en une autre. Par exemple, dans les expressions tg α, lg α, $(d/dx)\,y$ les opérateurs sont les symboles: [tg], [lg], $[d/dx]$. Il est admis de marquer l'opérateur par le signe $\wedge$ placé au-dessus.

Pour simplifier davantage l'écriture, on introduit l'*opérateur d'Hamilton* (l'*hamiltonien*)

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + U. \qquad \text{(III.31)}$$

Avec l'introduction de l'hamiltonien l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous une forme fort simple:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \qquad \text{(III.32)}$$

Il faut noter que dans cette écriture seul le système de notations varie: l'équation (III.32) est identique à (III.28) *.

Maintenant multiplions les deux membres de l'équation (III.32) par la fonction ψ. Il vient alors

$$\psi\hat{H}\psi = \psi E\psi \qquad \text{(III.33)}$$

soit

$$\psi\hat{H}\psi = E\psi^2, \qquad \text{(III.34)}$$

d'où

$$E = \psi\hat{H}\psi/\psi^2. \qquad \text{(III.35)}$$

Si l'on connaissait l'expression de la fonction ψ, solution de l'équation de Schrödinger, l'équation (III.35) donnerait la grandeur E par substitution des valeurs $\psi\hat{H}\psi$ et ψ^2 pour tout point de l'espace **.

Il est évident que si l'on prend la fonction approchée ψ, la substitution des valeurs de cette fonction donnera la valeur approchée de E. Comme la fonction est approchée, l'utilisation de certaines de ces valeurs peut conduire à une valeur de E différant fortement de sa valeur réelle. L'ambiguïté dans le choix des valeurs de $\psi\hat{H}\psi$ et ψ^2 est levée si l'on effectue l'intégration de ces fonctions sur tout l'espace (de la valeur de chacune des coordonnées $-\infty$ à la valeur $+\infty$). Dans ce cas l'équation permettant de calculer l'énergie prend la forme

$$E = \frac{\int \psi\hat{H}\psi\, dv}{\int \psi^2\, dv}, \qquad \text{(III.36)}$$

où dv est un élément de volume.

---

* Les fonctions d'onde satisfaisant de façon précise à l'équation de Schrödinger sont souvent dénommées *fonctions propres*. Ce terme est emprunté au calcul opératoriel où la fonction f satisfaisant à l'équation $\hat{A}f = af$, où $\hat{A}$ est l'opérateur, a une grandeur constante, est appelée fonction propre de l'opérateur $\hat{A}$; la grandeur a est appelée *valeur propre*.

** La transcription $\psi\hat{H}\psi$ ne peut être remplacée par $\psi^2\hat{H}$ ou $\hat{H}\psi^2$ (de même que $\nabla^2\psi$ par $\psi\nabla^2$) de façon analogue à l'impossibilité de la substitution de $\frac{d}{dx}y^2$ à $y\frac{d}{dx}y$.

Si la fonction ψ est *normée*, l'intégrale au dénominateur devient égale à l'unité et l'équation (III.36) prend la forme

$$E = \int \psi \hat{H} \psi \, dv. \qquad \text{(III.37)}$$

Les équations (III.36) et (III.37) peuvent également être utilisées pour le calcul de l'énergie de systèmes à plusieurs électrons. Dans ce cas l'hamiltonien s'écrira ainsi :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \sum \nabla_i^2 + U, \qquad \text{(III.38)}$$

où ∇_i^2 est le laplacien contenant les coordonnées du i-ème électron (la sommation est étendue à tous les électrons).

A l'aide de l'équation (III.36) on peut calculer approximativement la principale caractéristique du système (de l'atome ou de la molécule) — son énergie, si l'on a trouvé une fonction ψ suffisamment proche de la vraie fonction d'onde du système. Le choix de la meilleure fonction approchée s'effectue au moyen de la *méthode variationnelle.*

Dans la méthode variationnelle on s'appuie sur le fait *que plus est petite la valeur de E obtenue avec l'équation* (III.36) *ou* (III.37) *à l'aide de la fonction* ψ *choisie, plus elle est voisine de la valeur réelle de l'énergie de l'état fondamental du système et plus la fonction d'onde choisie est proche de la fonction réelle.* Ce principe peut être démontré de façon rigoureuse. Sans donner cette démonstration, on peut interpréter le principe de la méthode variationnelle de la façon suivante. Comme il est connu, la fonction d'onde décrit la répartition de la densité du nuage électronique. A l'état fondamental de la molécule est associée une répartition déterminée de la densité électronique qu'exprime la vraie fonction d'onde inconnue. La fonction d'onde approchée est associée à une autre distribution de la densité électronique dont l'énergie est plus grande. Plus la fonction choisie est proche de la vraie, moins grande sera l'énergie calculée au moyen de cette dernière et plus près sera cette énergie de la valeur réelle de E de l'état fondamental du système.

La résolution en mécanique quantique de problèmes de la théorie moléculaire se ramène aux essais au moyen de l'équation (III.36) de différentes fonctions concordant avec l'image physique du mouvement des électrons dans la molécule. La fonction qui fournit la valeur minimale de E peut être prise pour la fonction décrivant le mieux l'état du système.

En recourant à la méthode variationnelle la fonction d'onde approchée ψ est généralement prise comme la somme des produits de fonctions indépendantes l'une de l'autre φ_1, φ_2, φ_3, . . . et de coefficients c_1, c_2, c_3, . . ., c'est-à-dire que

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \ldots + c_n\varphi_n. \qquad \text{(III.39)}$$

Les fonctions φ_1, φ_2, . . . doivent remplir les mêmes conditions que la fonction d'onde, elles doivent être finies, continues et univoques, de plus elles doivent s'annuler à la distance infinie de la molécule. Il faut que les fonctions correspondent au problème posé : elles doivent dépendre de la charge nucléaire et des coordonnées. Il est de même souhaitable qu'elles tiennent compte de façon la plus adéquate possible de tous les paramètres du système envisagé et, en particulier, de la répulsion mutuelle des électrons.

Il est évident que si l'on porte la fonction (III.39) dans l'équation (III.36), la grandeur E dépendra de la valeur des coefficients c_1, c_2, c_3, . . . En accord avec le principe de la méthode variationnelle ces coefficients seront choisis de manière que E soit minimale. Il est aisé de l'effectuer en considérant les coefficients comme des variables dont dépend E. Alors la condition de minimum de E s'exprimera par le système d'équations

$$\partial E/\partial c_1 = 0, \quad \partial E/\partial c_2 = 0, \ \ldots, \ \partial E/\partial c_n = 0. \qquad \text{(III.40)}$$

En résolvant ce système d'équations, on peut trouver les valeurs de c_1, c_2, c_3, . . . pour lesquelles l'énergie du système est minimale ; dans ce cas la fonction ψ représentée par la somme (III.39) est la plus proche de la vraie fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger.

Voyons comment cela est réalisé en prenant comme exemple une fonction d'onde comportant deux coefficients c_1 et c_2 :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \qquad \text{(III.41)}$$

ensuite, étendons les résultats obtenus à une fonction comportant un nombre quelconque de coefficients.

En portant l'expression (III.41) dans l'équation (III.36) et compte tenu de ce que l'hamiltonien de la somme peut être représenté comme la somme des hamiltoniens des termes représentatifs, on obtient

$$E = \frac{c_1^2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 \, dv + c_1 c_2 \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 \, dv + c_1 c_2 \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 \, dv + c_2^2 \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 \, dv}{c_1^2 \int \varphi_1^2 \, dv + 2c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 \, dv + c_2^2 \int \varphi_2^2 \, dv}. \qquad \text{(III.42)}$$

Pour simplifier l'écriture, il est commode de désigner les intégrales dans l'équation (III.42) par des lettres. Les intégrales contenant l'opérateur d'Hamilton sont désignées par la lettre H et celles qui ne le contiennent pas, par la lettre S. Les indices placés au bas de la lettre figurent les fonctions sous le signe somme. C'est ainsi

que H_{11} correspond à l'intégrale $\int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 \, dv$, de façon analogue

$$H_{12} = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 \, dv, \quad H_{21} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 \, dv, \quad H_{22} = \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 \, dv,$$

$$S_{11} = \int \varphi_1 \varphi_1 \, dv = \int \varphi_1^2 \, dv, \quad S_{12} = S_{21} = \int \varphi_1 \varphi_2 \, dv,$$

$$S_{22} = \int \varphi_2 \varphi_2 \, dv = \int \varphi_2^2 \, dv.$$

On peut montrer que

$$H_{12} = H_{21}. \tag{III.43}$$

Au moyen de ces notations l'équation (III.42) peut s'écrire sous une forme plus condensée:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}. \tag{III.44}$$

En conformité avec les conditions (III.40) il faut procéder à la dérivation de l'expression E par rapport à c_1 et c_2 et égaler à zéro les dérivées obtenues. Pour ce faire, utilisons la formule donnant la dérivée d'un quotient

$$(u/v)' = (vu' - uv')/v^2,$$

u et v représentant ici les expressions figurant au numérateur et au dénominateur de (III.44). En l'occurrence

$$(u/v)' = (vu' - uv')/v^2 = 0,$$

d'où

$$u' - (u/v)\, v' = 0$$

soit

$$u' - Ev' = 0.$$

En dérivant par rapport à c_1, il vient

$$2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} - E\,(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) = 0$$

soit

$$(H_{11} - ES_{11})\, c_1 + (H_{12} - ES_{12})\, c_2 = 0.$$

En dérivant par rapport à c_2 et compte tenu de (III.43), on obtient une expression analogue

$$(H_{21} - ES_{21})\, c_1 + (H_{22} - ES_{22})\, c_2 = 0.$$

Donc, pour déterminer les coefficients cherchés c_1 et c_2, il est nécessaire de résoudre le système d'équations

$$\left.\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})\, c_1 + (H_{12} - ES_{12})\, c_2 = 0, \\ (H_{21} - ES_{21})\, c_1 + (H_{22} - ES_{22})\, c_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{III.45}$$

Ces équations sont dites *séculaires*. Ce terme est emprunté à la mécanique céleste où à l'aide de systèmes d'équations analogues on déter-

mine les variations dans le mouvement des planètes se produisant au cours de centaines d'années. En analysant le système décrit, on s'aperçoit que le premier indice des notations d'intégrales correspond au numéro de l'équation et le second, au numéro du terme dans l'équation concernée. Dans le cas général, quand la fonction d'onde est décrite par l'expression (III.39) comprenant n coefficients, le système d'équations séculaires s'écrira ainsi :

$$\left.\begin{array}{l}(H_{11}-ES_{11})\,c_1+(H_{12}-ES_{12})\,c_2+\ldots+(H_{1n}-ES_{1n})\,c_n=0,\\(H_{21}-ES_{21})\,c_1+(H_{22}-ES_{22})\,c_2+\ldots+(H_{2n}-ES_{2n})\,c_n=0,\\\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\(H_{n1}-ES_{n1})\,c_1+(H_{n2}-ES_{n2})\,c_2+\ldots+(H_{nn}-ES_{nn})\,c_n=0.\end{array}\right\} \tag{III.46}$$

L'écriture donnée peut être remplacée par une forme plus allégée

$$\sum (H_{ij}-ES_{ij})\,c_j=0,$$

où i et j sont respectivement les numéros des équations et de leurs termes prenant toutes les valeurs de 1 à n.

Il est connu (v. *Annexe X*) que de tels systèmes d'équations possèdent des solutions différentes de zéro au cas où le déterminant composé de coefficients associés aux inconnues du système serait nul, c'est-à-dire que

$$\begin{vmatrix}H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \ldots & H_{1n}-ES_{1n}\\H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \ldots & H_{2n}-ES_{2n}\\\cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \ldots & H_{nn}-ES_{nn}\end{vmatrix}=0.$$

Ce déterminant est appelé *caractéristique* (*séculaire*). On peut transcrire cette condition de façon plus allégée sous la forme générale :

$$|H_{ij}-ES_{ij}|=0.$$

Après avoir trouvé la solution pour le déterminant caractéristique on obtient l'expression de l'énergie E ; ensuite en la portant dans le système d'équations séculaires, on détermine les coefficients c_1, c_2, . . .

Si la somme (III.39) comprend un grand nombre de termes, l'aspect des fonctions φ_1, φ_2, . . . influe relativement peu sur le résultat. En choisissant de façon appropriée les coefficients c_1, c_2, . . ., il est possible d'obtenir une approximation suffisamment bonne de la fonction d'onde vraie [dans le cas d'un nombre infini de termes dans l'équation (III.39) aux fonctions quelconques répondant au problème posé et si les coefficients sont obtenus de façon appropriée, la valeur de E calculée à l'aide de l'équation (III.36) est confondue avec la valeur vraie]. Il est évident que pour un grand nombre de

termes dans l'équation (III.39) les calculs deviennent très laborieux.

Au contraire, quand la somme est prise avec un petit nombre de termes le choix des fonctions composant la somme acquiert un grand rôle. Il est évident qu'un résultat satisfaisant ne peut être obtenu qu'au cas où la fonction adoptée reflète l'état réel du système, ce qui ne peut être obtenu pour un petit nombre de termes qu'avec un choix adéquat des fonctions.

2. Courbes d'énergie des molécules. Avant de passer à l'exposé des résultats de l'étude quantique des molécules, il est nécessaire de donner quelques explications sur la variation d'énergie des molécules avec la distance interatomique.

Etudions deux atomes dont les noyaux se trouvent à la distance r l'un de l'autre. Voyons comment varie l'énergie d'un tel système

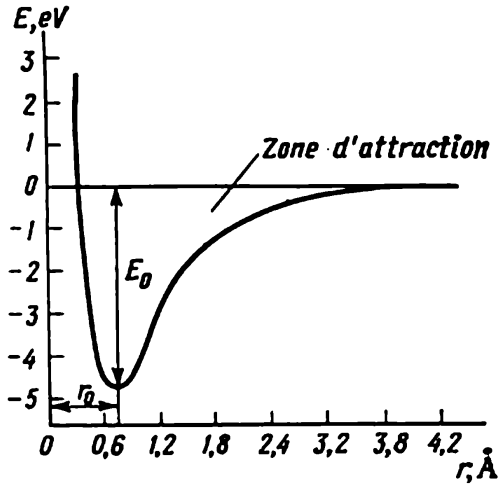


Fig. 65. Courbe d'énergie de la molécule d'hydrogène

Fig. 66. Courbe d'énergie de deux atomes non associés par une liaison chimique

avec la modification de r. Il est commode de considérer l'énergie potentielle comme étant de point zéro dans le cas où les atomes sont à une distance infinie l'un de l'autre et n'interagissent pas entre eux. Si les atomes sont capables de s'associer en molécule, alors, avec la diminution de la distance qui les sépare, commencent à agir les *forces d'attraction*, et l'énergie du système faiblit. Cet affaiblissement dure jusqu'à une certaine distance r_0. Avec la diminution subséquente de r l'énergie commence à augmenter, ce qui est dû aux *forces de répulsion* qui atteignent d'importantes valeurs pour de petites distances interatomiques. Donc, la variation de l'énergie avec r peut s'exprimer par une courbe présentant un minimum. La figure 65 donne la courbe énergétique pour une molécule d'hydrogène.

Examinons maintenant la courbe d'énergie pour deux atomes qui ne s'associent pas en molécule. Dans ce cas pour toutes les

valeurs de r, ce sont les forces de répulsion qui dominent (répulsion due aux couches électroniques), la courbe d'énergie prenant l'aspect représenté sur la figure 66; avec la diminution de r la courbe monte continûment vers le haut *.

Si la molécule est à l'état non excité son énergie devient minimale. Dans la molécule non excitée les noyaux atomiques se situent à la *distance d'équilibre* r_0.

Il est de même évident que le minimum sur la courbe d'énergie correspond à l'énergie de rupture de la liaison dans la molécule prise avec le signe contraire, c'est-à-dire à l'énergie de formation de la liaison, puisque par définition l'énergie de liaison est l'énergie qu'on doit fournir pour la séparation des atomes constituant la molécule et pour leur éloignement au-delà des interactions mutuelles (théoriquement à une distance infiniment grande).

Les courbes d'énergie des molécules étudiées reflètent la somme des changements énergétiques ayant lieu dans les atomes avec la diminution de la distance internucléaire. Abstraction faite de la petite *énergie de vibration de point zéro des noyaux* apparaissant lors du rapprochement des atomes (v. plus bas), la modification de l'énergie du système est la somme des variations de l'énergie totale des électrons et de l'énergie potentielle d'interaction des noyaux. Cette somme sera notée par E_0 pour la distance d'équilibre r_0; elle diffère de l'énergie de formation de la liaison E_{liaison} de la valeur de l'énergie de vibration de point zéro des noyaux au voisinage de la position r_0.

Un calcul quantique de l'énergie des électrons dans la molécule au moyen de l'équation (III.36) pour différentes valeurs de r permet d'obtenir la courbe d'énergie théorique de la molécule. Le critère de la justesse d'un tel calcul est le degré de coïncidence des courbes d'énergie théorique et expérimentale.

Les paramètres des courbes d'énergie se prêtent à une détermination empirique. Les distances interatomiques s'obtiennent par les méthodes exposées au chapitre 2; la valeur de E_{liaison} peut être déterminée en partant des données spectroscopiques ou par les *méthodes thermochimiques* (ces méthodes sont décrites dans les cours de chimie inorganique).

Pour une molécule d'hydrogène d'après les données spectrales on a trouvé $r_0 = 0{,}74116$ Å et $E_{\text{liaison}} = 4{,}4763$ eV (*Tableau 13*). Comme il a été déjà noté, même à l'état non excité chaque molécule possède une certaine énergie de vibration de point zéro des noyaux. Pour la molécule d'hydrogène, dont les noyaux sont les plus légers, cette énergie est relativement importante, elle vaut 0,2703 eV.

* Entre les atomes non associés en molécule agissent également de faibles forces d'attraction dues à l'effet de dispersion. Ces forces sont toutefois très petites et l'on peut les négliger ici.

Au cours de la dissociation de la molécule cette énergie est libérée (dans l'atome d'hydrogène, à la différence de la molécule, il n'y a qu'un seul noyau et, par suite, les vibrations sont impossibles). Donc, pour obtenir E_0, il faut soustraire 0,2703 eV de l'énergie de liaison prise avec le signe « moins ». Il vient $E_0 = -4{,}7466$ eV.

Il existe des méthodes empiriques permettant de déterminer également les autres paramètres des courbes d'énergie des molécules.

3. Résultats de l'étude quantique de la molécule d'hydrogène d'après l'approximation de Heitler et London. Dans la molécule d'hydrogène il y a deux électrons qui se meuvent dans le champ de

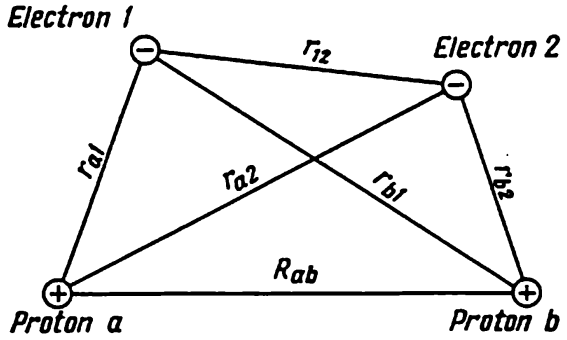


Fig. 67. Distances entre les particules dans la molécule d'hydrogène

deux noyaux. Si l'on note la distance entre les particules comme le fait la figure 67, l'expression de l'énergie potentielle, en conformité avec (I.19), peut s'écrire sous la forme

$$U = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}. \qquad \text{(III.47)}$$

En construisant la fonction d'onde des électrons de la molécule d'hydrogène, Heitler et London choisirent comme base la fonction d'onde de l'électron de l'atome d'hydrogène dans l'état normal, l'état 1*s*. Cette fonction d'onde est définie par la relation (v. *Tableau 1*)

$$\psi_{1s} = (1/\sqrt{\pi})\, e^{-r}, \qquad \text{(III.48)}$$

où r est la distance électron-noyau (exprimée en unités atomiques).

Il est évident que si les atomes se trouvent à une grande distance l'un de l'autre, le mouvement de leurs électrons ne subira pas de variations sensibles et la fonction d'onde du système pourra être exprimée par le produit des fonctions d'onde des deux atomes d'hydrogène :

$$\psi = \psi_a(1)\, \psi_b(2). \qquad \text{(III.49)}$$

Un tel aspect de la fonction d'onde est dû au fait que ψ^2 est l'expression de la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume concerné. Quant à la probabilité de présence simultanée

des électrons dans les éléments de volume correspondants, elle est fournie par le produit des probabilités (selon la règle du calcul des probabilités, la probabilité de présence simultanée de deux événements indépendants est égale au produit de leurs probabilités). La grandeur r figurant dans l'expression (III.48) est égale pour la fonction $\psi_a(1)$ à r_{a1} et pour la fonction $\psi_b(2)$ à r_{b2}.

Puisque les électrons sont absolument indiscernables, on peut considérer inversement que l'électron 1 se meut autour du noyau b et que l'électron 2 se meut autour du noyau a. Aussi de façon analogue à (III.49) peut-on écrire

$$\psi = \psi_b(1)\,\psi_a(2). \qquad \text{(III.50)}$$

Par suite de l'indiscernabilité des électrons les expressions (III.49) et (III.50) sont équivalentes; mais toutes les deux, elles constituent de mauvaises approximations de l'aspect réel de la fonction d'onde dans la molécule d'hydrogène, car les mouvements des électrons au sein de la molécule diffèrent fortement de leur mouvement dans les atomes libres.

Heitler et London ont supposé qu'une approximation suffisamment bonne de l'aspect vrai de la fonction d'onde de la molécule d'hydrogène soit l'expression qui tiendrait compte des mouvements des électrons exprimés par les deux relations. C'est ainsi qu'a été construite une fonction d'onde des électrons dans la molécule d'hydrogène, qui constitue une *combinaison linéaire* des fonctions (III.49) et (III.50):

$$\psi = c_1\psi_a(1)\,\psi_b(2) + c_2\psi_b(1)\,\psi_a(2). \qquad \text{(III.51)}$$

Comme il découle de la relation (III.48), dans la fonction d'onde des électrons de la molécule d'hydrogène, on ne tient compte que de leur interaction avec les noyaux (la grandeur ψ décroît avec l'augmentation de r), mais on néglige la répulsion mutuelle des électrons.

A l'aide de la fonction (III.51) on a calculé l'énergie des électrons pour différentes valeurs de la distance internucléaire R_{ab}.

La méthode variationnelle montre * que dans ce cas deux solutions sont possibles pour le système d'équations (III.40); dans l'un des cas $c_1 = c_2$, dans l'autre $c_2 = -c_1$. Donc, deux variantes de fonction d'onde (III.51) sont possibles:

$$\psi_S = c_S\,[\psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_b(1)\,\psi_a(2)] \qquad \text{(III.52)}$$

et

$$\psi_A = c_A\,[\psi_a(1)\,\psi_b(2) - \psi_b(1)\,\psi_a(2)] \qquad \text{(III.53)}$$

* Heitler et London ont effectué les calculs en utilisant la *méthode* dite *des perturbations*. Cependant, on aboutit au même résultat en recourant à une méthode variationnelle beaucoup plus simple. Dans des calculs quantiques ultérieurs de la molécule d'hydrogène d'autres chercheurs ont utilisé la méthode variationnelle.

Dans ces équations les coefficients c_S et c_A sont des facteurs de normalisation; ils sont choisis de façon que la probabilité totale de présence des électrons dans l'espace soit égale à l'unité.

L'équation (III.52) montre que si l'on intervertit les noyaux ou les électrons [c'est-à-dire si l'on permute les indices (1) et (2) ou a et b], la fonction ψ_S demeurera la même. C'est pourquoi on l'appelle *fonction symétrique* par rapport aux coordonnées des noyaux comme des électrons. Au contraire, une permutation analogue dans la fonction ψ_A se traduit par un changement de son signe. Aussi la fonction ψ_A est-elle appelée *antisymétrique.*

Comment interpréter physiquement les fonctions symétrique et antisymétrique? Souvenons-nous du principe de Pauli. Selon ce principe dans un système atomique ou moléculaire il ne peut exister deux électrons dont les quatre nombres quantiques soient identiques. Les nombres quantiques définissent l'aspect de la fonction d'onde caractérisant l'état de l'électron. Puisque dans la permutation des électrons la fonction symétrique ne varie pas, il peut sembler que ces électrons se trouvent dans le même état. Or, cela contredit le principe de Pauli. Mais les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène (III.48) composant la fonction (III.51) ne tiennent pas compte du spin de l'électron. Aussi les *électrons de la molécule dont l'état est défini par une fonction symétrique* ψ *doivent-ils posséder des nombres quantiques de spin différents*, autrement dit les électrons auront des *spins opposés* ou *antiparallèles.*

Au contraire, la fonction antisymétrique répond à l'état où les électrons possèdent des *spins parallèles.*

La substitution des fonctions d'onde (III.52) et (III.53) dans l'équation (III.36) et l'accomplissement d'opérations mathématiques indiquées (v. pp. 179-181) conduisent à des expressions de l'énergie qui peuvent être écrites sous la forme générale:

pour la fonction symétrique

$$E_S = (J + K)/(1 + S^2), \qquad \text{(III.54)}$$

pour la fonction antisymétrique

$$E_A = (J - K)/(1 - S^2). \qquad \text{(III.55)}$$

Dans ces rapports les grandeurs notées par J, K et S constituent des intégrales dont la valeur est fonction de la distance entre les noyaux atomiques. Ces intégrales s'écrivent sous la forme générale:

$$J = \int \psi_{\mathrm{I}} \hat{H} \psi_{\mathrm{I}}\, dv\,; \quad K = \int \psi_{\mathrm{I}} \hat{H} \psi_{\mathrm{II}}\, dv\,;$$

$$S = \int \psi_a(1)\, \psi_b(1)\, dv = \int \psi_a(2)\, \psi_b(2)\, dv\,;$$

où

$$\psi_{\mathrm{I}} = \psi_a(1)\, \psi_b(2)\,; \quad \psi_{\mathrm{II}} = \psi_a(2)\, \psi_b(1).$$

L'intégrale notée par J est appelée *coulombienne*; elle caractérise l'interaction électrostatique des électrons et des noyaux ainsi que des électrons et des noyaux entre eux. L'intégrale notée par K est dite *d'échange* *. Elle détermine l'affaiblissement de l'énergie du système dû au mouvement de chacun des électrons autour des deux noyaux (ce mouvement peut être appelé conventionnellement *échange*

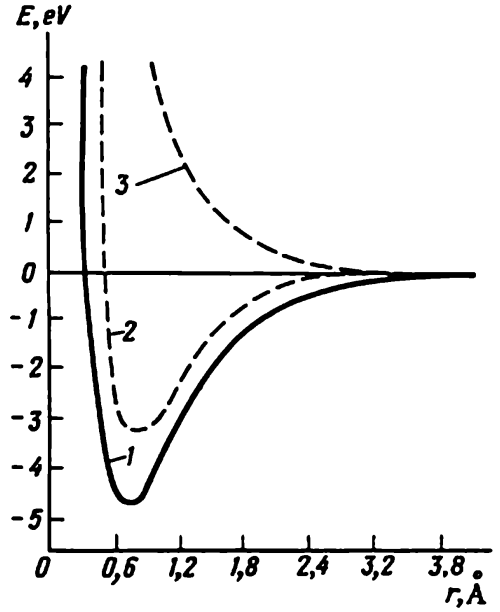


Fig. 68. Confrontation des résultats du calcul théorique de la molécule d'hydrogène avec les données expérimentales:

1 — courbe expérimentale; *2* — résultat obtenu à l'aide de la fonction d'onde symétrique (III.52); *3* — résultat obtenu à l'aide de la fonction d'onde antisymétrique (III.53)

d'électrons). Le sens physique de cette hypothèse sera discuté plus loin. L'intégrale d'échange possède le signe négatif; elle représente la principale contribution à l'énergie de la liaison chimique. L'intégrale S est appelée *intégrale de recouvrement*. Elle indique le degré de recouvrement des fonctions d'onde des électrons des atomes d'hydrogène. Cette intégrale varie de 1 pour $R_{ab} = 0$ à 0 pour $R_{ab} = \infty$; pour $R_{ab} = r_0$, elle vaut 0,75.

La figure 68 fournit les résultats du calcul de l'énergie des électrons de la molécule H_2. On y voit deux courbes répondant aux expressions (III.54) et (III.55). Dans le cas de la fonction d'onde symétri-

* Quelquefois on donne à la relation (III.54) la forme

$$E_S = 2E_H + [(J + K)/(1 + S^2)];$$

le premier terme ($2E_H$) exprime ici l'énergie des deux atomes d'hydrogène à l'état normal, tandis que le deuxième traduit les variations énergétiques impliquées par le rapprochement des atomes. Dans cette transcription de (III.54) les intégrales coulombienne et d'échange prennent un aspect quelque peu différent.

que, la courbe a l'aspect propre à la molécule — elle indique la formation de la liaison chimique. La distance d'équilibre r_0 entre les atomes calculée d'après la méthode de Heitler et London vaut 0,869 Å, tandis que $E_0 = 3{,}14$ eV. Comme il a été déjà mentionné, l'expérience la plus précise donne $r_0 = 0{,}74116$ Å et $E_0 = 4{,}7466$ eV. Compte tenu du caractère très approché de la fonction d'onde utilisée, qui est composée de fonctions d'onde invariables d'atomes et qui néglige la forme explicite de la répulsion mutuelle des électrons, cette coïncidence peut être considérée comme très satisfaisante.

Le calcul de Heitler et London a ainsi fourni sur la base de la mécanique quantique une interprétation quantitative de la liaison chimique. Il a montré que si les électrons de l'atome d'hydrogène possèdent des spins opposés, il se produit, avec le rapprochement des atomes, une réduction sensible de l'énergie du système : une liaison chimique apparaît. La formation de la liaison chimique est due au fait qu'avec la possession de spins antiparallèles par les électrons un mouvement des électrons autour des deux noyaux s'avère possible. Ce mouvement est quelquefois improprement appelé « échange d'électrons ». Cette possibilité de mouvement autour des deux noyaux acquise par les électrons engendre un important accroissement de densité du nuage électronique dans l'espace internucléaire. Il apparaît entre les noyaux un domaine de grande densité des charges négatives qui « attirent » les noyaux chargés positivement. Cette attraction abaisse l'énergie potentielle des électrons et, partant, celle du système : une liaison chimique s'établit *. Donc, *la formation de la liaison chimique est ainsi due à l'affaiblissement de l'énergie potentielle des électrons conditionné* par l'augmentation de la densité du nuage électronique dans l'espace internucléaire.

La figure 69 montre la répartition de la densité électronique dans le système composé de deux noyaux et de deux électrons et calculée à l'aide des fonctions d'onde (III.52) et (III.53) (rappelons que la densité du nuage électronique est déterminée par le carré de la fonction d'onde). Les régions les plus denses du nuage électronique sont plus ombrées sur la figure 69. Vu que les fonctions d'onde des électrons à spins antiparallèles s'ajoutent, il s'ensuit que la densité du nuage électronique entre les noyaux augmente ; on dit alors que les *nuages électroniques* (plus précisément les *fonctions d'onde*) *se recouvrent.*

* Des calculs précis montrent qu'avec la formation de la liaison il se produit un certain accroissement de l'énergie cinétique des électrons, mais il est plus faible que la diminution de l'énergie potentielle. On peut démontrer que dans le système où agissent des forces de Coulomb, l'énergie cinétique moyenne des particules $\overline{T}$ est toujours égale à la moitié de l'énergie potentielle moyenne de leur interaction $\overline{U}$. Cette importante proposition est appelée *théorème du viriel*. Il s'ensuit que $\Delta\overline{U} = -2\Delta\overline{T}$ et $\Delta E = -\Delta T$.

Le recouvrement de nuages électroniques ne peut être interprété comme une simple superposition du nuage électronique d'un atome isolé au nuage électronique d'un autre atome isolé. Puisque ce sont les fonctions d'onde qui s'ajoutent, la densité électronique entre les atomes déterminée par la grandeur ψ^2 sera supérieure à la somme des densités des nuages électroniques d'atomes isolés se trouvant à des distances égales du noyau. Au cours de la formation de la liaison chimique les nuages électroniques s'étirent, pour ainsi dire, l'un vers l'autre.

Par contre, au cas d'une fonction d'onde antisymétrique qui caractérise des électrons à spins parallèles, la densité du nuage

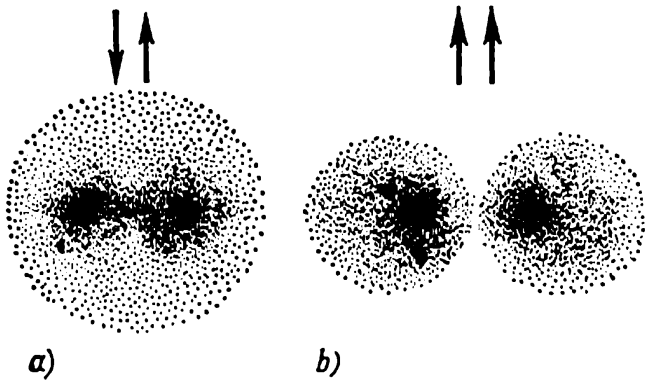


Fig. 69. Nuages électroniques des atomes d'hydrogène à orientation mutuelle opposée des spins d'électrons:

a — spins antiparallèles, les atomes s'associant en molécule; *b* — spins parallèles, les atomes se repoussent

électronique entre les atomes diminue jusqu'à zéro: les électrons sont expulsés de l'espace internucléaire et la liaison chimique n'apparaît pas.

Le calcul quantique de la molécule d'hydrogène effectué par Heitler et London à l'aide de la fonction d'onde approchée (III.51) fut repris par d'autres chercheurs qui se servirent d'expressions plus compliquées de la fonction d'onde (on a tenu compte de la déformation des couches électroniques, de la tendance des électrons à s'esquiver mutuellement, etc.). Citons quelques mémoires sur ce sujet. En 1933, James et Coolidge utilisèrent en qualité de fonction d'onde approchée une expression comprenant 13 termes; ces auteurs arrivèrent à obtenir des valeurs de r_0 et E_0 très proches de celles de l'expérience (*Tableau 16*). En 1960, Kolos et Roothaan se servirent d'une expression encore plus compliquée comprenant 50 termes. Ils obtinrent des résultats qui se différenciaient de façon infiniment faible de ceux de l'expérience. La réalisation de ces calculs n'est devenue possible que grâce à l'utilisation de calculateurs électroniques rapides.

C'est ainsi que malgré l'impossibilité d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour la molécule d'hydrogène, l'utilisation de méthodes approximatives permet de calculer ce système avec une précision relativement très grande.

Tableau 16

Résultats du calcul quantique de la molécule d'hydrogène

Auteurs	Nombre de termes dans l'équation de la fonction d'onde	r_0, Å	E, eV
Heitler et London (1927)	2	0,869	3,14
James et Coolidge (1933)	13	0,740	4,72
Kolos et Roothaan (1960)	50	0,74127	4,7467
Valeurs expérimentales		0,74116	4,7466±0,0007

Heitler et London ont également effectué le calcul quantique de l'énergie d'interaction entre une molécule d'hydrogène et le troisième atome d'hydrogène. Le calcul a montré que le troisième atome n'est pas attiré : la formation de la molécule H_3 est impossible *. C'est ainsi qu'a été fournie l'argumentation théorique de la plus importante propriété de la liaison covalente, sa *saturabilité*.

Sans entrer dans le détail de ce calcul, on peut interpréter son résultat en se fondant sur ce qui a été dit plus haut à propos du calcul de la molécule H_2. L'adjonction d'un troisième atome à la molécule H_2 est impossible du fait que la condition de recouvrement des nuages électroniques, qui implique la liaison chimique, est la possession de spins antiparallèles par les électrons. Le spin de l'électron du troisième atome H coïncidera immanquablement en direction avec le spin de l'un des électrons de la molécule. Entre le troisième atome d'hydrogène et la molécule d'hydrogène agiront donc des forces de répulsion analogues à celles engendrées lors du rapprochement de deux atomes d'hydrogène à spins parallèles.

4. Valence des éléments dans la théorie de Heitler et London. On peut aborder l'étude de l'interaction de l'atome He avec l'atome H de manière analogue à celle effectuée pour l'interaction de la molécule H_2 avec un troisième atome d'hydrogène.

La structure électronique de l'atome d'hélium dans l'état normal est décrite par la formule $1s^2$; l'atome d'hélium comprend donc deux

* Il est impossible d'associer un troisième atome d'hydrogène à la molécule H_2, toutefois on peut y adjoindre l'ion hydrogène H^+ démuni de son électron. La molécule ionisée H_3^+ peut exister.

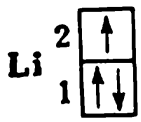
électrons pour lesquels $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. Selon le principe de Pauli ces électrons doivent posséder des spins antiparallèles. Vraisemblablement, l'électron de l'atome d'hydrogène doit posséder un spin dont la direction coïncide avec celle du spin de l'un des électrons de l'atome d'hélium. Aussi ne peut-il se former de nuage commun associant les atomes He et H ; entre ces atomes il ne s'établit pas de liaison chimique.

Heitler et London ont également étudié l'interaction de deux atomes d'hélium. Dans ce cas il est de même impossible qu'une liaison chimique s'établisse, car dans un tel système on aura deux paires d'électrons à spins parallèles.

La structure électronique de l'atome He peut se représenter par le schéma suivant :

qui montre que deux électrons sont situés dans une même cellule quantique. Deux électrons à spins opposés occupant une même cellule quantique sont dits *appariés* ou *couplés*. En se servant de cette terminologie, on peut dire selon la théorie de Heitler et London que l'hydrogène est capable de former une molécule H_2, car son atome possède un électron *non apparié* (*impair* ou *célibataire*), tandis que l'hélium est incapable de former une molécule He_2 vu que ses deux électrons sont appariés.

Etudions maintenant l'interaction de deux atomes de lithium. La configuration électronique de l'atome de lithium ($1s^2 2s$) est décrite par le schéma



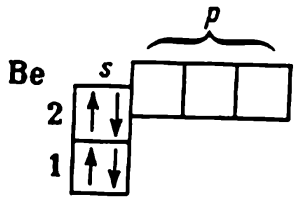
Dans cet atome il y a un électron $2s$ non apparié ; aussi par couplage d'électrons célibataires s on peut s'attendre à ce qu'il se forme une molécule Li_2 analogue à la molécule H_2. De fait, la molécule Li_2 existe. L'énergie de liaison dans la molécule Li_2 (1,13 eV) est environ quatre fois inférieure à l'énergie de liaison de la molécule H_2 (4,48 eV). C'est dû à la présence autour du noyau de lithium d'une première couche électronique : la liaison Li—Li est beaucoup plus longue que la liaison H—H (2,67 Å au lieu de 0,74 Å dans la molécule H_2) ; de plus, les deux paires d'électrons de la première couche constituent un fort écran pour la charge du noyau et se repoussent mutuellement. Tout cela explique l'affaiblissement considérable de la liaison.

En étendant les raisonnements susmentionnés aux autres systèmes, on peut dire que la liaison chimique s'établit dans les cas où apparaissent deux atomes possédant des électrons non appariés. Il devient alors possible d'obtenir un recouvrement de nuages électroniques (plus précisément de fonctions d'onde) d'électrons non appariés qui aboutit à l'apparition d'un domaine de densité électronique accrue impliquant la formation de la liaison chimique. Il semble évident que si l'atome possède n électrons célibataires, cet atome peut établir une liaison chimique avec n autres atomes ayant chacun un électron impair. Aussi dans la théorie de Heitler et London la *valence de l'élément est égale au nombre d'électrons non appariés contenus dans son atome*. C'est ainsi que les calculs quantiques de Heitler et London ont fourni des arguments théoriques à l'hypothèse de Lewis que la liaison chimique est due à une paire d'électrons.

Sur la base des notions données examinons la valence des éléments de la seconde période du tableau périodique.

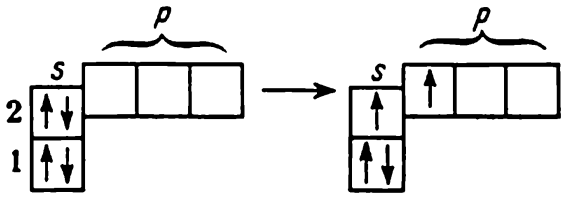
Lithium. Comme il a déjà été indiqué, le lithium possède un électron célibataire, aussi sa valence est-elle égale à un.

Béryllium. L'atome de béryllium a la configuration électronique $1s^2 2s^2$. La distribution des électrons entre les cellules quantiques est décrite par le schéma



Donc, l'atome de béryllium dans l'état normal n'a pas d'électrons non appariés, aussi sa valence est-elle égale à zéro. Toutefois, en fournissant à l'atome de béryllium une certaine quantité d'énergie (62 kcal/g-at), on le transforme en atome excité :

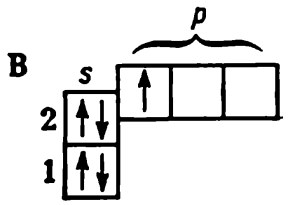
$$\mathrm{Be}\ (1s^2\,2s^2) \xrightarrow{62\,kcal} \mathrm{Be}^*(1s^2\,2s\,2p)$$



Dans cet état il y a deux électrons impairs, c'est-à-dire que l'atome de béryllium acquiert la valence deux. Les dépenses d'énergie indispensable au transfert de l'atome dans l'état excité sont largement compensées par l'énergie dégagée lors de l'établissement de la liai-

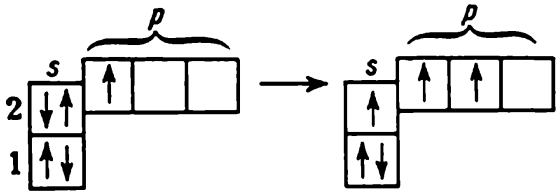
son chimique (rappelons que l'énergie d'une liaison simple est de l'ordre de 100 kcal).

Bore. La configuration électronique de l'atome non excité est $1s^2 2s^2 2p$. La distribution des électrons entre les cellules quantiques est décrite par le schéma



La présence d'un électron $2p$ célibataire dans l'état normal signifie que l'atome de bore a une valence égale à un. Toutefois, l'état univalent n'est pas caractéristique du bore, car une faible intervention énergétique le rend excité:

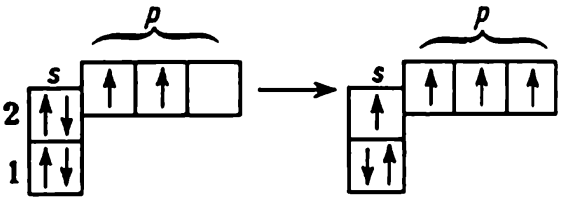
$$B(1s^2 2s^2 2p) \xrightarrow{127{,}3\ kcal} B^*(1s^2 2s 2p^2)$$



Dans ce cas sa valence vaut trois.

Carbone. La configuration électronique de l'atome $1s^2 2s^2 2p^2$ répond à la distribution des électrons entre les cellules où, selon la règle de Hund, il y a deux électrons célibataires. Toutefois, la valence deux n'est pas caractéristique * du carbone, vu que la transition de l'atome à l'état excité tétravalent se réalise assez facilement:

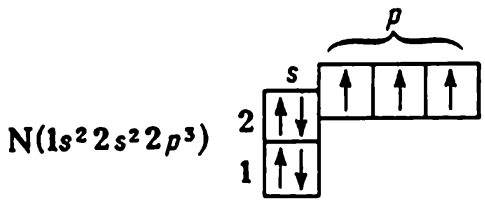
$$C(1s^2 2s^2 2p^2) \xrightarrow{96\ kcal} C^*(1s^2 2s\ 2p^3)$$



* Comme on le verra plus loin, le carbone dans la molécule CO n'est pas divalent.

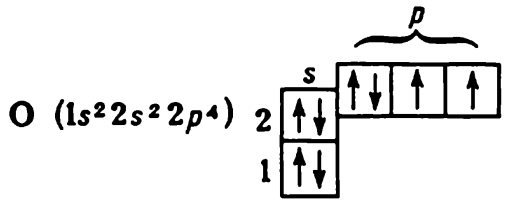
De même que pour les atomes Be et B, l'énergie d'excitation est compensée par l'établissement d'un grand nombre de liaisons chimiques.

Azote. La configuration électronique de l'atome d'azote $1s^2 2s^2 2p^3$ répond à la distribution des électrons entre les cellules quantiques:



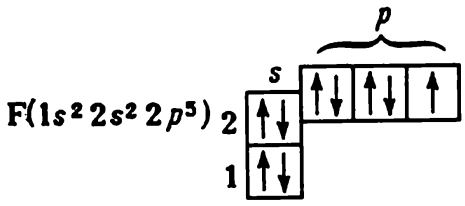
Dans l'atome d'azote il y a, en accord avec la règle de Hund, trois électrons *p* célibataires, aussi sa valence est-elle trois. Il faut remarquer que l'azote ne manifeste pas de valence cinq. Il aurait fallu pour cela transférer les électrons sur une nouvelle (troisième) couche électronique. Or, cela exigerait une telle dépense d'énergie qu'aucune liaison chimique de l'azote avec un autre atome ne pourrait compenser. Aussi l'azote, à la différence des autres éléments du Ve groupe ne forme pas de composés NCl_5, NBr_5, etc. La structure de la molécule d'acide nitrique, où le nombre d'oxydation de l'azote est +5, est étudiée plus loin; pour l'instant, notons que dans HNO_3 et N_2O_5 l'azote n'est pas pentavalent.

Oxygène. La configuration électronique de l'atome d'oxygène et la distribution des électrons entre les cellules quantiques sont données ci-après:



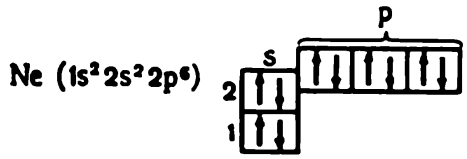
Donc, l'atome d'oxygène manifeste une valence égale à deux.

Fluor. La configuration électronique de l'atome ainsi que la distribution des électrons entre les cellules quantiques



montrent que dans l'atome de fluor il n'y a qu'un seul électron non apparié, le fluor est donc monovalent.

Néon. La configuration électronique et la distribution des électrons entre les cellules quantiques



sont telles qu'il n'existe pas dans l'atome d'électrons non appariés. Le néon (comme l'hélium) ne se combine pas à d'autres atomes pour former des molécules; sa valence est nulle. Pour exciter l'atome de néon, il faut dépenser beaucoup d'énergie, car l'excitation du néon implique le passage des électrons à une nouvelle couche électronique.

Le tour d'horizon de la valence d'éléments de la deuxième période aide à comprendre la raison de la grande différence distinguant ces éléments d'autres éléments du tableau périodique. Cette différence est particulièrement marquée pour trois éléments: l'azote, l'oxygène et le fluor. Hormis les particularités liées aux petits rayons atomiques et ioniques, les différences de ces éléments sont dues au fait que leurs électrons de valence occupent la seconde couche, où il n'y a que quatre cellules quantiques. Ces éléments ne peuvent donc manifester de valences élevées que possèdent leurs analogues.

Les idées de Heitler et London sur le mécanisme de l'établissement de la liaison chimique s'avérèrent très efficaces et servirent de base à l'interprétation et au calcul approché de la liaison dans des molécules plus complexes. Ces idées reçurent un développement dans la théorie de la liaison chimique sous le nom de *méthode de liaisons de valence* (LV). Une contribution importante au développement de la théorie des liaisons de valence a été apportée par John Slater et Linus Pauling.

Les principes essentiels de la théorie des liaisons de valence sont énoncés ainsi:

1° La liaison chimique simple est formée par deux électrons à spins opposés appartenant à deux atomes. Il se produit dans ce cas un recouvrement des fonctions d'onde des électrons. Il se forme entre les atomes un domaine de densité électronique élevée. Cela aboutit à l'affaiblissement de l'énergie potentielle du système, c'est-à-dire à l'établissement d'une liaison.

2° La liaison s'établit dans la direction dans laquelle la possibilité de recouvrement des fonctions d'onde des électrons engendrant la liaison est maximale.

3° Des deux orbitales atomiques celle dont le recouvrement avec l'orbitale de l'autre atome est plus grand, forme la liaison la plus solide.

En se fondant sur ces principes, la méthode de liaisons de valence donne l'interprétation théorique de la directivité de la liaison.

5. Interprétation de la valence dirigée. Les atomes des éléments de la deuxième et suivantes périodes peuvent être considérés comme constitués d'une *ossature* contenant les couches internes et d'*électrons de valence*. On connaît actuellement les expressions approchées des fonctions d'onde des électrons de valence de divers atomes. Elles sont couramment utilisées dans les calculs quantiques des molécules. Toutefois, pour une étude qualitative et explicite, il est commode, en simplifiant, de considérer les fonctions d'onde des électrons 2*s*,

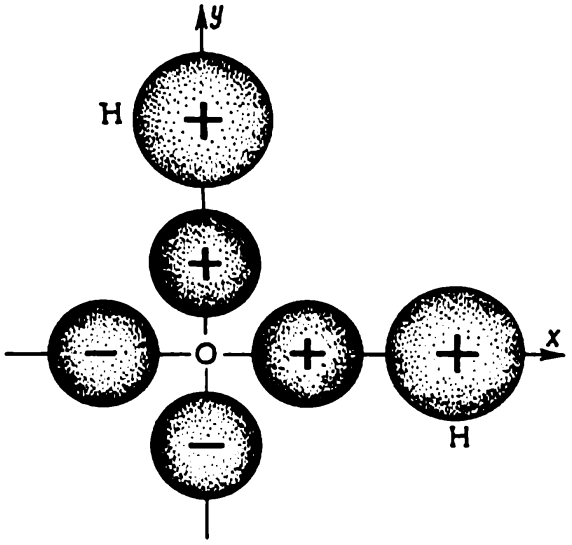


Fig. 70. Fonctions d'onde des atomes d'hydrogène et d'oxygène (représentation schématique)

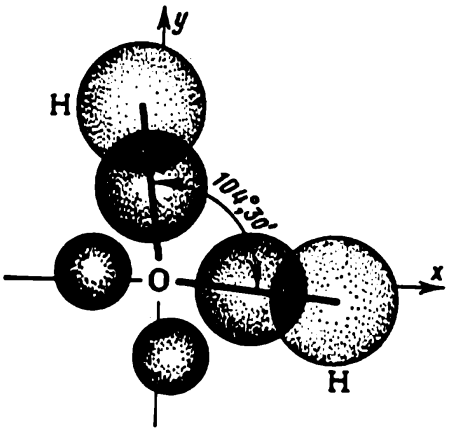


Fig. 71. Recouvrement des fonctions d'onde des électrons lors de la formation de la molécule H_2O

2*p*, 3*d*, etc., comme se présentant sous un même aspect pour tous les atomes et ne différant pas de celui de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Cette hypothèse simplificatrice sera utilisée dans la suite de l'exposé.

L'interprétation quantique de la directivité des liaisons chimiques s'appuie sur la prise en compte de la forme des différentes orbitales. Il est raisonnable de procéder à l'étude sur des exemples qui permettront de saisir l'essence du problème. Commençons donc par les molécules H_2O et NH_3.

La molécule H_2O est formée de l'atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. L'atome d'oxygène a deux électrons *p* non appariés qui se placent sur deux orbitales faisant un angle de 90° l'une par rapport à l'autre. Les atomes d'hydrogène possèdent des électrons 1*s*. La figure 70 représente les fonctions d'onde d'électrons non appariés dans les atomes d'oxygène et d'hydrogène (+ et — sont les signes des fonctions d'onde). Avec le rapprochement de l'atome d'hydrogène d'un électron dont le spin est opposé à celui de l'un des

électrons *p* non appariés de l'atome d'oxygène, ces électrons forment un nuage commun liant les atomes d'oxygène et d'hydrogène. En outre, l'angle de liaison doit être voisin de celui des nuages des électrons *p*, c'est-à-dire proche de 90°. Or, l'angle de liaison dans la molécule H_2O vaut 104°30′, autrement dit diffère de 90° qu'on devrait s'attendre à avoir selon le schéma donné. Cela a deux raisons :

1° La liaison O—H est une liaison covalente polarisée, les électrons étant fortement attirés vers l'atome d'oxygène (v. fig. 59). Les atomes d'hydrogène acquièrent ainsi une certaine charge positive. La répulsion impliquée par cette charge conduit à l'augmentation de l'angle de liaison.

2° Les électrons appartenant aux deux liaisons O—H dans la molécule H_2O possèdent des spins parallèles. C'est la raison de l'apparition de forces de répulsion (un phénomène analogue survient dans l'interaction de deux atomes He).

La figure 71 donne le schéma de recouvrement des fonctions d'onde des électrons dans la molécule H_2O.

L'influence des facteurs mentionnés sera moindre dans la molécule de l'analogue de l'eau, le sulfure d'hydrogène H_2S. Dans ce composé les liaisons sont moins polarisées (v. fig. 59) et la distance interatomique est plus grande. L'angle de liaison dans H_2S vaut 92° ; dans H_2Se il est de 91°.

De façon analogue, on peut trouver la structure de la molécule d'ammoniac. L'atome d'azote possède trois électrons *p* non appariés dont les orbitales se situent dans trois directions mutuellement perpendiculaires. Conformément aux principes de la théorie des liaisons de valence, il semble que les trois liaisons N—H doivent se disposer sous des angles mutuels proches de 90°. La molécule NH_3 aura la forme en pyramide avec l'atome d'azote au sommet (fig. 72). La valeur expérimentale de l'angle entre liaisons dans la molécule NH_3 est égale à 107°20′. La différence entre les valeurs expérimentale et fournie par le schéma utilisé s'explique par des causes identiques à celles invoquées pour H_2O. Comme dans l'exemple précédent, l'influence de facteurs secondaires s'affaiblit avec l'accroissement des dimensions de l'atome. Dans les composés PH_3, AsH_3 et SbH_3 les angles de liaison valent respectivement 93,3 91,8 et 91,3°.

L'exposé donné nous conduit à la conclusion suivante : *les liaisons établies par les orbitales p, si l'on néglige les facteurs secondaires, font entre elles un angle de* 90°.

L'image devient plus compliquée avec l'établissement de liaisons du carbone. Comme il a été déjà mentionné, cet atome dans l'état excité possède quatre électrons impairs : un électron *s* et trois électrons *p*.

En raisonnant de façon analogue, on pourrait s'attendre à ce que l'atome de carbone donne trois liaisons dirigées sous un angle

de 90° l'une par rapport à l'autre (électrons p) et une liaison formée par l'électron s et de direction quelconque, vu que l'orbitale s possède une symétrie sphérique.

Les liaisons formées par les électrons p devraient être plus solides, car les orbitales p sont plus allongées à partir du noyau que l'orbitale s et doivent par suite se recouvrir plus fortement avec les orbitales d'autres atomes engagés dans la liaison avec le carbone. Or, comme il est connu, toutes les liaisons de l'atome de carbone sont équivalentes et dirigées vers les sommets du tétraèdre (l'angle formé par ces liaisons vaut 109°28').

L'explication théorique de ce fait a été fournie par Slater et Pauling. Ils montrèrent que dans l'interprétation et le calcul de la

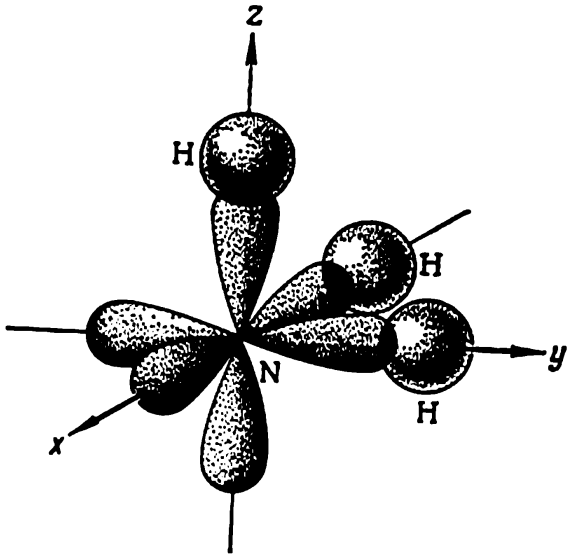


Fig. 72. Schéma de recouvrement des nuages électroniques lors de la formation de la molécule NH_3

liaison chimique on peut remplacer plusieurs orbitales différentes mais ayant des énergies presque semblables par le même nombre d'orbitales identiques dites *hybrides*. La fonction d'onde de l'orbitale hybride est composée des fonctions d'onde des électrons concernés, multipliées par certains coefficients. C'est ainsi qu'avec l'établissement des quatre liaisons de l'atome de carbone des fonctions d'onde hybridées des électrons du carbone s'expriment par des relations de la forme

$$\psi_{\text{hybr}} = a\psi_s + b\psi_{p_x} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_z}. \qquad \text{(III.56)}$$

Les valeurs des coefficients a, b, c et d s'obtiennent à partir des conditions de normalisation et d'autres exigences mathématiques imposées aux fonctions d'onde. Ces coefficients peuvent être aussi bien positifs que négatifs. L'opération hybridation des orbitales est

analogue au remplacement d'un vecteur par la somme de ses projections sur les axes de coordonnées.

Il est connu que si l'atome possède deux ou plus d'orbitales de même énergie, l'équation de Schrödinger peut être satisfaite en prenant leur combinaison linéaire. En adoptant la notion d'*hybridation*, on admet que cette approximation est également valable pour des orbitales dont l'énergie est inégale, mais diffère très peu. Les fonctions d'onde des orbitales hybrides constituent des combinaisons linéaires d'orbitales d'états variés de l'électron dans l'atome concerné. Examinons la construction de ces fonctions pour le cas le plus simple: hybridation de deux orbitales d'un atome, à savoir des orbitales s et p_x.

Ecrivons l'expression de deux fonctions d'onde hybridées:

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_p \tag{III.57}$$

et

$$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_p. \tag{III.58}$$

Le problème se réduit à trouver quatre coefficients: a_1, a_2, b_1 et b_2. Il faut pour cela quatre équations.

Deux équations sont fournies par les relations de normalisation: les fonctions d'onde hybridées doivent être normées. Pour la première orbitale on a

$$\int \psi_1^2\, dv = \int (a_1\psi_s + b_1\psi_p)^2\, dv = 1$$

soit

$$a_1^2 \int \psi_s^2\, dv + 2a_1b_1 \int \psi_s\psi_p\, dv + b_1^2 \int \psi_p^2\, dv = 1.$$

Dans l'expression obtenue la première et la dernière intégrale sont égales à 1 du fait que les fonctions d'onde s et p sont normées; la seconde intégrale est nulle, car ces fonctions sont orthogonales. Donc,

$$a_1^2 + b_1^2 = 1. \tag{III.59}$$

De façon analogue, on obtient pour l'autre orbitale hybride

$$a_2^2 + b_2^2 = 1. \tag{III.60}$$

La troisième équation est fournie par la relation d'orthogonalité: les orbitales hybrides d'un même atome doivent être orthogonales, c'est-à-dire que

$$\int \psi_1\psi_2\, dv = 0. \tag{III.61}$$

Au cas où cette condition ne serait pas satisfaite, il faudrait lors de l'étude de la liaison chimique tenir compte non seulement du recouvrement des orbitales de différents atomes, mais également

du recouvrement mutuel des orbitales d'un même atome. En portant dans (III.61) les expressions (III.57) et (III.58), on a

$$a_1a_2 \int \psi_s^2 dv + a_2b_1 \int \psi_s\psi_p dv + a_1b_2 \int \psi_s\psi_p dv + b_1b_2 \int \psi_p^2 dv = 0.$$

Comme il a été déjà mentionné, la première et la quatrième intégrale sont égales à 1, tandis que la seconde et la troisième sont nulles, d'où il vient

$$a_1a_2 + b_1b_2 = 0. \qquad \text{(III.62)}$$

La quatrième relation est suggérée par l'expérience. Les liaisons dont l'interprétation a fait appel à la notion d'hybridation sont équivalentes et, par suite, doivent être formées d'orbitales équivalentes avec la même répartition de la densité électronique. Ce qui se réalise à condition que

$$|a_1| = |a_2|; \quad |b_1| = |b_2|, \qquad \text{(III.63)}$$

les barres droites indiquent qu'il s'agit des valeurs absolues.

Les équations (III.59), (III.60), (III.62) et (III.63) sont satisfaites pour les valeurs des coefficients

$$a_1 = a_2 = b_1 = -b_2 = 1/\sqrt{2}.$$

Ainsi donc, les fonctions d'onde hybridées se définissent par les équations

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\psi_s + \psi_p), \qquad \text{(III.64)}$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\psi_s - \psi_p). \qquad \text{(III.65)}$$

L'opération recherche des orbitales hybrides constituées d'un plus grand nombre de fonctions d'onde est analogue mais plus laborieuse. Les expressions pour des cas différents d'hybridation sont données dans l'*Annexe VII*.

Sur la figure 73 on a représenté graphiquement les orbitales hybrides répondant aux formules (III.64) et (III.65) (+ et — sont les signes des fonctions d'onde). On voit qu'avec la formation de deux orbitales hybrides à partir des orbitales *s* et *p* les axes de symétrie des nuages électroniques hybridés se disposent sous un angle de 180° l'un par rapport à l'autre.

Les fonctions d'onde hybridées possèdent d'un côté du noyau une valeur faible et de l'autre côté une grande valeur. La figure 74 représente la surface de la fonction hybridée.

Les quatre orbitales hybrides de l'atome de carbone font entre elles un angle de 109°28′ : elles sont dirigées vers les sommets du tétraèdre dont le centre est occupé par l'atome de carbone. La figure 75 montre la forme prise par les nuages électroniques des orbitales hybrides de l'atome de carbone. Comme on le voit sur les figures 74 et 75, l'orbitale hybride est fortement étirée d'un côté

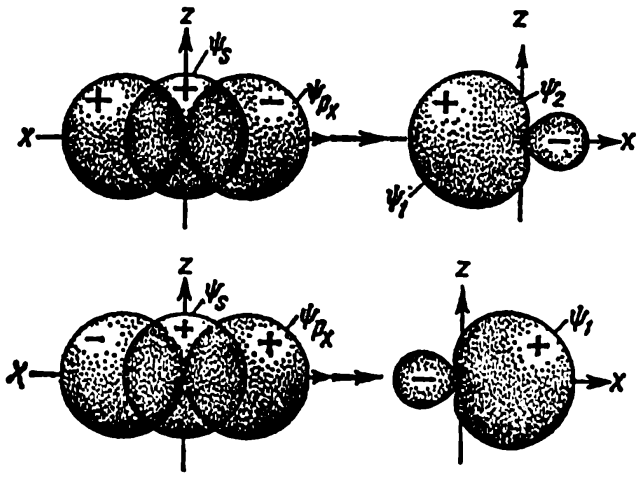


Fig. 73. Formation des orbitales hybrides *sp* à partir d'orbitales *s* et *p*

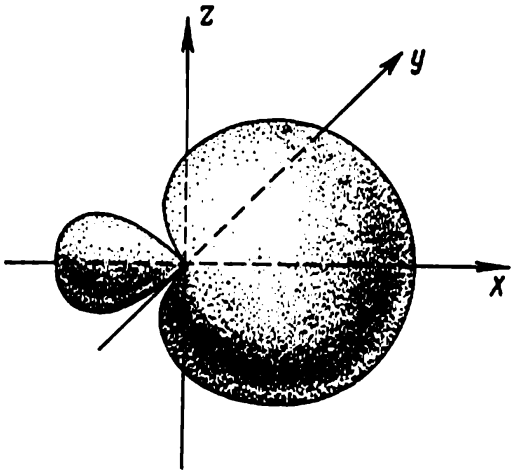


Fig. 74. Surface de la fonction d'onde hybride

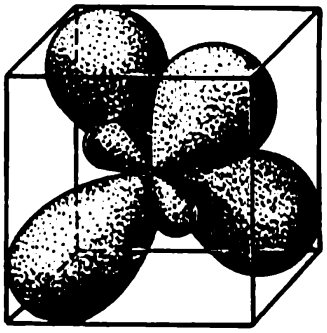


Fig. 75. Disposition spatiale de nuages électroniques hybrides de l'atome de carbone

du noyau. Ce fait a pour conséquence que le recouvrement de ces orbitales avec les orbitales électroniques d'autres atomes est plus sensible que le recouvrement des orbitales d'électrons *s* et *p*. En accord avec la troisième règle de la théorie des liaisons de valence cela implique l'établissement d'une liaison plus solide. Aussi l'hybridation engendre-t-elle la formation de molécules plus stables. En outre, l'hybridation est favorisée par le fait que les électrons d'atomes multiélectroniques se repoussent mutuellement et tendent à s'éloigner à des distances aussi grandes que possible l'un de l'autre. A cette condition les orbitales hybrides répondent mieux que les orbitales non hybrides.

La figure 76 montre schématiquement le réarrangement des nuages électroniques de l'atome de carbone au cours de la formation d'orbitales hybrides.

Donc, lors de la formation de combinaisons les orbitales différentes d'électrons de valence de l'atome de carbone, une orbitale *s* et trois orbitales *p*, se transforment en quatre orbitales hybrides sp^3 identiques. C'est ce qui explique l'équivalence des quatre liaisons de l'atome de carbone dans les composés CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$, etc., et leur orientation sous un même angle (tétraédrique) l'une par rapport à l'autre.

L'hybridation d'orbitales des électrons de valence n'est pas seulement propre aux composés du carbone. *La nécessité de l'introduction de la notion d'hybridation survient chaque fois quand plusieurs liaisons*

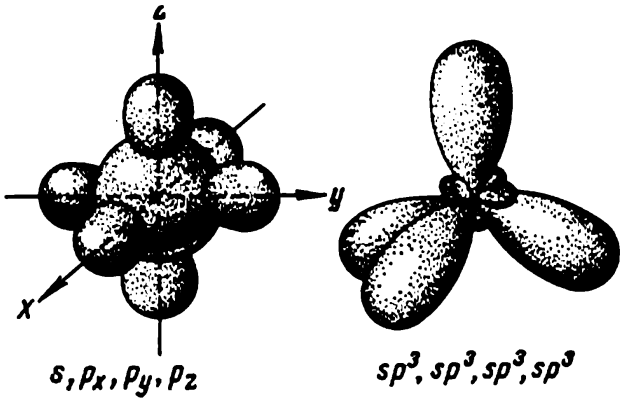


Fig. 76. Représentation schématique de la redistribution de la densité électronique lors de la formation d'orbitales hybrides

s'établissent entre les électrons qui, dans les atomes, appartiennent aux sous-couches différentes se distinguant insensiblement en énergie (des énergies très différentes des électrons s'opposent à l'hybridation).

Passons en revue quelques exemples d'hybridation des orbitales *s* et *p*.

L'hybridation d'une orbitale *s* et d'une orbitale *p* — *hybridation sp* — s'observe avec la formation d'halogénures de béryllium (de même que de zinc, de cadmium et de mercure). Les atomes de ces éléments à l'état normal possèdent sur leur couche externe deux électrons *s* appariés. Après excitation l'un des électrons *s* passe à l'état *p* et deux électrons célibataires apparaissent, l'électron *s* et l'électron *p*. Avec l'établissement de la liaison chimique ces deux orbitales distinctes se transforment en deux orbitales hybrides identiques (orbitales *sp*) faisant entre elles un angle de 180° — deux liaisons s'orientant dans des directions opposées (v. fig. 77). La détermination expérimentale de la structure des molécules BeX_2, ZnX_2, CdX_2, HgX_2 (X étant un halogène) a permis de constater que ces molécules sont linéaires et que les deux liaisons du métal avec les atomes d'halogène sont de même longueur.

L'hybridation d'une orbitale *s* et de deux orbitales *p* — *hybridation* sp^2 — s'observe lors de la formation de composés du bore.

Comme on l'a déjà indiqué, l'atome de bore excité possède trois électrons non appariés : un électron s et deux électrons p. Ces orbitales construisent trois orbitales hybrides sp^2 équivalentes se disposant dans un même plan et sous un angle de 120° l'une par rapport

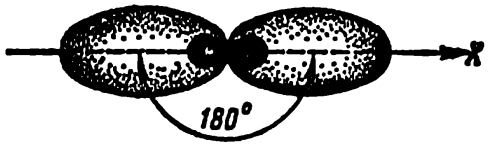


Fig. 77. Disposition des nuages électroniques dans l'hybridation sp

à l'autre (fig. 78). De fait, comme le montrent les recherches expérimentales, les molécules de composés du bore du type BX_3 (X étant un halogène), $B(CH_3)_3$ (triméthylebore), $B(OH)_3$ (acide borique)

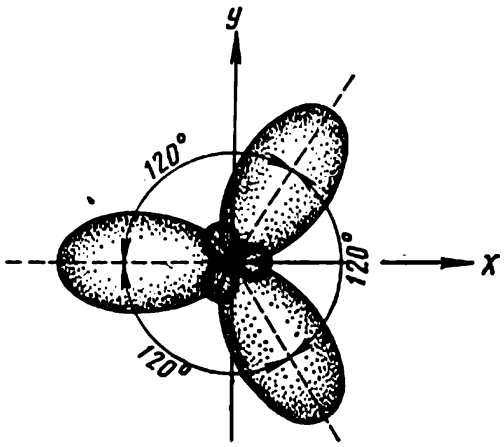
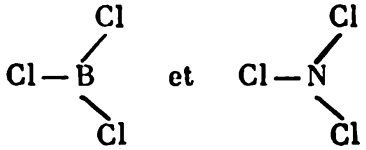


Fig. 78. Disposition des nuages électroniques dans l'hybridation sp^2

ont une structure plane. Dans ce cas les trois liaisons du bore dans les molécules citées sont de même longueur et forment entre elles un angle de 120°.

Ces résultats soulignent l'avantage des conceptions quantiques devant celles de la théorie structurale ancienne. Selon cette théorie il n'existe pas entre les liaisons dans les composés



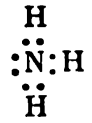
de différence qualitative quelconque. Or, la première des molécules est plane, tandis que la seconde a une forme pyramidale avec l'atome d'azote au sommet. (C'est la raison, en particulier, de la différence en polarité observée : $\mu_{BCl_3} = 0$, $\mu_{NCl_3} \neq 0$.) Comme le montre l'exposé donné plus haut, la théorie moderne de la liaison chimique

permet d'expliquer de façon précise le fait observé ainsi que de prévoir d'autres régularités analogues. Donc, la chimie quantique, outre les possibilités de calcul des propriétés des molécules, établit un nouveau système de notions, elle adopte un nouveau langage chimique qui complète et développe les propositions de la théorie de la structure chimique de Boutlérov.

L'hybridation d'une orbitale *s* et de trois orbitales *p* — *hybridation* sp^3 — explique la valence de l'atome de carbone. L'établissement des liaisons hybrides sp^3 est également caractéristique des analogues du carbone, le silicium et le germanium; les valences de ces éléments présentent aussi un arrangement tétraédrique. Une question peut être posée: si les orbitales hybrides assurent une plus grande concentration du nuage électronique entre les noyaux et, partant, une liaison plus solide, pourquoi n'apparaissent-elles pas dans H_2O et NH_3? La réponse à cette question est que dans ces composés l'arrangement des liaisons peut également s'expliquer par l'hybridation sp^3. Cette approche s'avère même plus précise que celle exposée aux pages 196 et 197. Il ne faut pas toutefois oublier que les deux méthodes sont des approximations. Au cours de la formation de la molécule H_2O l'atome d'oxygène peut acquérir la configuration de la couche externe $\psi_1^2\,\psi_2^2\,\psi_3\,\psi_4$ où ψ_1, ψ_2, ψ_3 et ψ_4 sont des fonctions d'onde hybridées en sp^3, les indices supérieurs indiquant le nombre d'électrons se logeant sur une orbitale donnée. Donc, sur deux des quatre orbitales hybrides de l'atome d'oxygène sont placés les électrons célibataires pouvant établir des liaisons chimiques: l'angle entre ces liaisons doit être de 109°28′. Cette valeur est plus proche de la valeur expérimentale 104°30′ que la quantité 90° fournie par le schéma décrit à la page 196. Cependant, si pour la molécule H_2O on a dû expliquer la divergence entre les valeurs théorique et expérimentale, ici il nous faut donner la raison de l'écart sensible de la valeur 109°28′ de l'angle entre les liaisons dans les analogues de l'eau H_2S, H_2Se et H_2Te. Ce fait est dû à l'action d'une série de facteurs. En particulier, dans les composés comportant de grands atomes la liaison est faible et le gain d'énergie dû à la liaison engendrée par des orbitales hybrides n'est pas compensé par l'accroissement de l'énergie des électrons *s* du fait de leur transition sur les orbitales hybrides sp^3. L'hybridation est ainsi freinée. En outre, comme l'ont montré des calculs précis, avec l'établissement de la liaison E — H les orbitales $2s$ de l'oxygène (et de l'azote) se recouvrent plus fortement avec les orbitales $1s$ de l'hydrogène que les orbitales $2p$. Au contraire, dans les analogues de l'oxygène ce sont les orbitales $2p$ qui se recouvrent davantage. C'est la raison de l'apport plus important des états *s* (hybridation) à l'établissement de la liaison chimique dans la molécule H_2O que dans ses analogues. Aussi les angles valenciels dans H_2S, H_2Se et H_2Te sont-ils voisins de 90°.

De façon analogue, en recourant à la notion d'hybridation sp^3,

il est possible d'expliquer la structure de NH_3. La configuration électronique de cette molécule peut être décrite par le schéma



Les électrons de valence de l'atome d'azote se logeront sur les quatre orbitales hybrides sp^3, trois d'entre elles englobent chacune un seul électron. Ces orbitales établissent les liens avec les atomes d'hydrogène. Sur la quatrième orbitale se placera un doublet non partagé. Comme le montrent les recherches, le moment dipolaire de l'ammoniac est essentiellement dû à cette paire d'électrons non partagée.

L'apport du doublet non partagé au moment dipolaire peut être illustré par la comparaison des quantités μ pour NH_3 et NF_3. La structure de ces molécules est analogue. La liaison N—F est plus polarisée que la liaison N—H (v. fig. 59). Ceci pris en compte, on pourrait croire que μ_{NF_3} serait plus grand que μ_{NH_3}. Or, on observe de fait un phénomène contraire: $\mu_{NH_3} = 1{,}48$ D, tandis que $\mu_{NF_3} = 0{,}24$ D. Ce phénomène trouve sa raison dans le fait que l'orientation du moment dipolaire des liaisons N—H et N—F est différente; dans le premier cas l'atome d'azote est chargé négativement et dans le second, positivement. Dans NH_3 le moment total des liaisons et le moment de la paire non partagée ont même orientation et ils s'ajoutent; dans NF_3 la direction de ces moments est opposée et ils se retranchent l'un de l'autre. Par suite, le moment dipolaire de NF_3 est petit.

D'après les conceptions exposées, les angles valenciels H—N—H dans la molécule NH_3 doivent valoir 109°28′, qui est une quantité proche de la valeur expérimentale 107°20′. L'écart des angles de liaison de cette valeur observé pour les analogues de l'ammoniac PH_3, AsH_3 et SbH_3 s'explique de la même façon que dans le cas des analogues de H_2O.

L'hybridation ne se limite pas aux cas décrits. D'autres types d'hybridation sont également possibles, en particulier l'hybridation avec la participation d'orbitales *d*.

6. Liaisons simples, doubles et triples. Il est commode de commencer la discussion de cette question par l'étude des liaisons dans la molécule N_2.

L'atome d'azote dont la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^3$ possède trois orbitales *p* se disposant dans des directions mutuellement perpendiculaires le long des axes des *x*, *y* et *z*. Supposons que deux atomes d'azote se rapprochent l'un de l'autre en se mouvant suivant l'axe des *y*. Alors dans un rapprochement suffisant deux orbitales $2p_y$ se recouvriront en formant un nuage électronique commun

le long de l'axe réunissant les noyaux atomiques. La liaison formée par le nuage électronique possédant une densité maximale sur la ligne joignant les centres des atomes est appelée *liaison* σ.

Voyons ce qui se passera avec les autres électrons célibataires des atomes d'azote. La figure 79 représente les surfaces des fonctions d'onde des électrons $2p_z$ des atomes d'azote. Comme on le voit, les fonctions d'onde se recouvrent, mais ce recouvrement est d'une autre espèce que celui associé à la liaison σ. Dans le cas envisagé il s'établit deux régions de recouvrement se disposant de part et d'autre de la

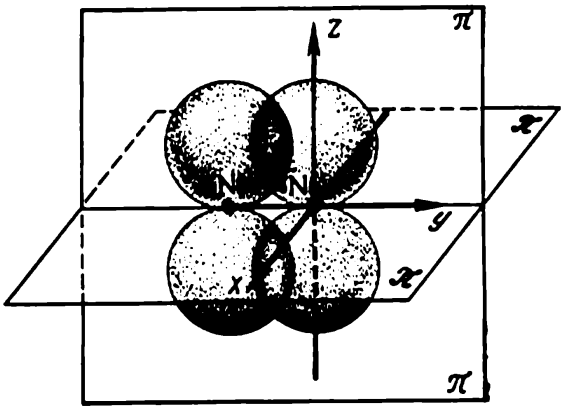


Fig. 79. Schéma montrant la formation des liaisons chimiques dans la molécule N_2

ligne réunissant les noyaux atomiques; de plus, le plan passant par les coordonnées z et y est un plan de symétrie des régions de recouvrement. La liaison formée par les électrons dont les orbitales engendrent le plus grand recouvrement de part et d'autre de la ligne joignant les centres des atomes est appelée *liaison* π.

Il va de soi que deux électrons $2p_x$ de l'atome d'azote constituent une deuxième liaison π qui se dispose près du plan passant par les coordonnées x et y.

Donc, dans la molécule d'azote il y a trois liaisons chimiques, mais ces liaisons ne sont pas identiques : l'une d'elles est la liaison σ et les deux autres des liaisons π. Les trois traits par lesquels on représentait en théorie ancienne la structure des liaisons dans la molécule N_2 se sont avérés non équivalents.

Examinons maintenant la liaison chimique dans certains composés du carbone.

La figure 80 représente la structure de la molécule d'éthane C_2H_6. Les quatre liaisons de l'atome de carbone sont établies dans ce composé par les orbitales hybrides sp^3 qui font entre elles un angle de 109°28′. Toutes les liaisons dans la molécule C_2H_6 sont simples et appartiennent au type σ.

Le nuage électronique de la liaison σ se place suivant l'axe joignant les centres des atomes et est doué d'une symétrie cylindrique

par rapport à cet axe. La rotation de l'un des atomes autour de cet axe n'entraîne pas de changement dans la répartition de la densité électronique au sein de la liaison σ et, par conséquent, elle peut être réalisée sans rupture et déformation de la liaison concernée. Ce qui vient d'être dit explique le phénomène, connu depuis longtemps par les chimistes, de possibilité de libre rotation des atomes autour de la

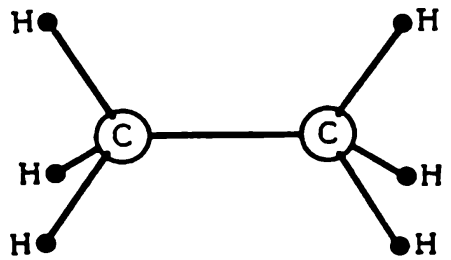


Fig. 80. Structure de la molécule C_2H_6

liaison C—C, qui est la raison de l'absence d'isomérie *cis-trans* dans les dérivés de l'éthane et d'autres composés organiques à liaison simple entre les atomes de carbone.

Etudions maintenant la liaison dans la molécule d'éthylène C_2H_4. L'analyse de différentes variantes possibles d'établissement

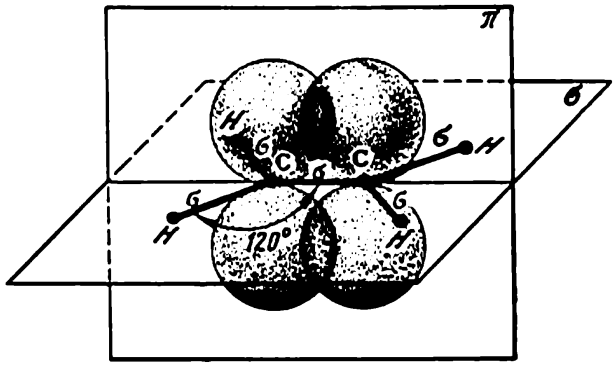


Fig. 81. Schéma montrant la formation des liaisons chimiques dans la molécule C_2H_4

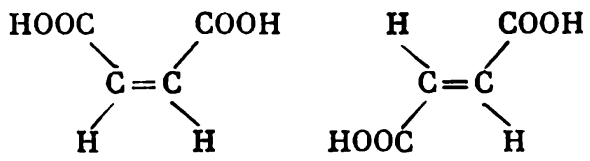
de liaisons dans cette molécule montre que le recouvrement maximal des orbitales et, partant, le système d'énergie potentielle minimale apparaissent quand une orbitale *s* et deux orbitales *p* des atomes de carbone forment trois orbitales hybrides sp^2, tandis que la troisième orbitale *p* reste non hybridée (« libre »). La figure 81 donne le schéma de liaisons se formant dans ce cas.

Dans l'hybridation sp^2, comme nous le savons déjà, les nuages électroniques se disposent dans un même plan et font entre eux un angle de 120°. Ces orbitales hybrides établissent trois liaisons σ (une liaison C—C et deux liaisons C—H) situées dans un même plan et sous des angles de 120° l'une par rapport à l'autre. De fait, l'expé-

rience montre que la molécule C_2H_4 possède une structure plane. Vraisemblablement, les orbitales *p* non hybridées d'atomes de carbone forment la liaison π. Comme les électrons de liaisons différentes ont tendance à s'éviter, la liaison π se dispose dans le plan perpendiculaire à celui des liaisons σ (v. fig. 81). Cette disposition des liaisons répond à l'énergie minimale de la molécule, c'est-à-dire à son état stable.

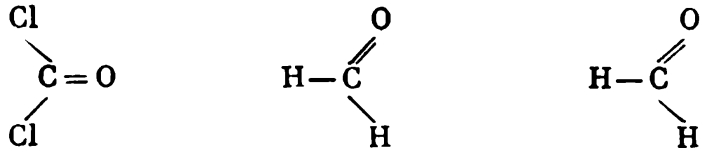
Donc, les deux liaisons entre les atomes de carbone dans la molécule d'éthylène ne sont pas les mêmes: l'une d'elles est de type σ et l'autre de type π. C'est la raison des particularités de la double liaison dans les composés organiques. Le recouvrement des orbitales au cas de la formation de la liaison π entre les atomes de carbone est moindre et les domaines de densité électronique accrue sont situés à des distances plus grandes des noyaux que dans le cas de la formation de la liaison σ. Aussi la liaison π est-elle moins solide que la liaison σ. Par suite d'une moindre solidité des liaisons π entre les atomes de carbone devant les liaisons σ, l'énergie de la double liaison C=C est inférieure à l'énergie doublée de la liaison simple C—C (v. *Tableau 11*); aussi la formation de deux liaisons σ simples à partir de la double liaison implique-t-elle un gain d'énergie, fait qui explique la nature non saturée de composés organiques à double liaison.

La liaison π à la différence de la liaison σ ne possède pas de symétrie cylindrique par rapport à l'axe joignant les centres des atomes. La rotation d'un des atomes autour de cet axe se traduira donc par un changement de configuration des nuages électroniques. Comme il s'ensuit de la figure 81, une rotation de l'atome de 90° rompra la liaison π (la liaison σ restant dans cette rotation inchangée). Puisque la rupture de la liaison π exige une grande dépense d'énergie, la libre rotation autour de la liaison C—C devient impossible dans la molécule C_2H_4. Cela se traduit, comme on le sait, par l'apparition d'isomérie *cis-trans* dans les dérivés éthyléniques. Toutefois, de fortes actions énergétiques sur la molécule (par exemple l'échauffement de la substance) peuvent aboutir à la rupture de la liaison π, à la rotation de l'un des atomes de carbone autour de la liaison σ de 180° et à la reformation de la liaison π. Cette opération aboutit à la transformation de l'isomère *cis* en isomère *trans*. Les transformations de ce genre sont bien connues. Par exemple, l'isomère *cis*, l'acide maléique, se transforme par échauffement en isomère *trans*, l'acide fumarique:



acide maléique acide fumarique

L'hybridation sp^2, qui détermine l'orientation des liaisons chimiques dans l'éthylène, s'observe également dans d'autres molécules dont l'atome de carbone est associé à trois autres atomes ou groupements. Par exemple, dans les composés



oxychlorure de carbone (phosgène) — aldéhyde formique — acide formique

les liaisons d'un tel atome de carbone se disposent dans un même plan en formant entre elles un angle voisin de 120°.

La figure 82 fournit une représentation schématique de la disposition des liaisons dans la molécule d'acétylène HC≡CH. Dans ce

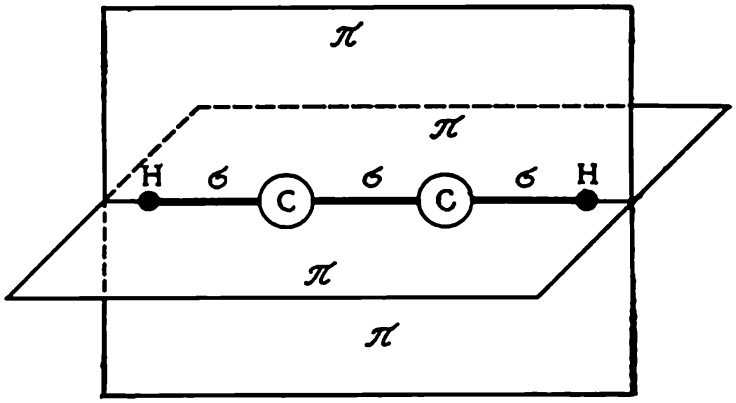


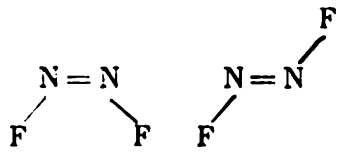
Fig. 82. Schéma montrant la formation des liaisons chimiques dans la molécule C_2H_2

cas deux électrons seulement de l'atome de carbone constituent des orbitales hybrides (hybridation *sp*). Deux orbitales hybrides *sp* forment entre elles un angle de 180°; ces orbitales établissent la liaison σ entre les atomes de carbone et les liaisons C—H. La molécule C_2H_2 a une structure linéaire. Deux orbitales *p* demeurées non hybridées se disposent sous un angle de 90° l'une par rapport à l'autre. Ces orbitales établissent deux liaisons π dont les nuages électroniques se placent près de deux plans mutuellement perpendiculaires.

Vu que les valences d'atomes de carbone non impliquées dans la liaison triple sont dirigées sous un angle de 180° l'une par rapport à l'autre, les composés du carbone à liaison triple, à la différence des composés à double liaison, ne présentent pas d'isomérie *cis-trans*.

Toutefois, il ne faut pas penser que l'isomérie *cis-trans* ne peut avoir lieu pour les composés dont la forme générale est A_2B_2. Tout

dépend de la nature de la liaison chimique. C'est ainsi que la difluorodiazine N_2F_2 existe sous deux formes :



forme *cis* forme *trans*

Dans ce cas la molécule n'est pas linéaire et la liaison entre les atomes d'azote est double, la libre rotation autour de cette liaison étant impossible. Ces facteurs constituent la raison de l'existence de l'isomérie *cis-trans*.

Les liaisons C—H formées dans l'acétylène par les orbitales hybrides *sp* diffèrent fortement par leurs propriétés des liaisons C—H engendrées par les orbitales sp^3 dans les hydrocarbures saturés.

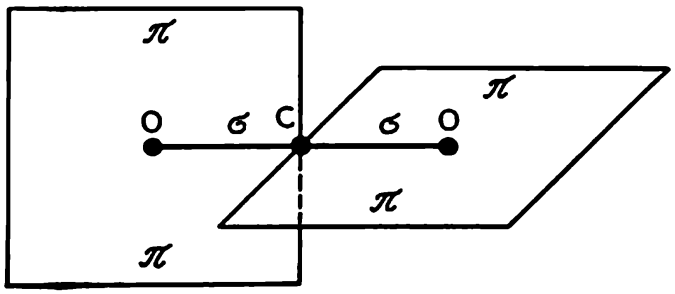
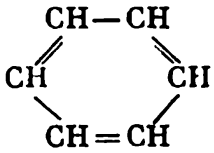


Fig. 83. Schéma montrant la formation des liaisons chimiques dans la molécule CO_2

C'est ainsi que dans l'acétylène l'hydrogène est assez facilement remplacé par le métal, en particulier, avec l'introduction de C_2H_2 dans les solutions contenant Cu^+, il se dépose un précipité d'acétylure de cuivre Cu_2C_2.

L'hybridation *sp* a également lieu dans la molécule de dioxyde de carbone CO_2 (fig. 83). Deux orbitales hybrides *sp* du carbone forment deux liaisons σ avec les atomes d'oxygène, tandis que les orbitales *p* du carbone restant non hybridées établissent avec deux orbitales *p* de l'oxygène des liaisons π orthogonales. C'est la raison de la structure linéaire de la molécule CO_2.

Une liaison chimique particulière s'établit dans la molécule de benzène :



Dans cette molécule chaque atome de carbone est associé à trois atomes : deux atomes C et un atome H. Comme au cours de la formation de l'éthylène et des molécules étudiées plus haut où les atomes de carbone ont trois voisins, dans le cas concerné il se produit une hybridation sp^2. Trois orbitales hybrides forment trois liaisons σ : deux avec C et une avec H, qui se disposent dans un même plan et sous un angle de 120° l'une par rapport à l'autre. C'est la raison de la structure plane de la molécule C_6H_6 en forme d'hexagone régulier. Dans C_6H_6, comme dans C_2H_4, les orbitales des électrons p non hybridés sont disposées perpendiculairement au plan de la molécule.

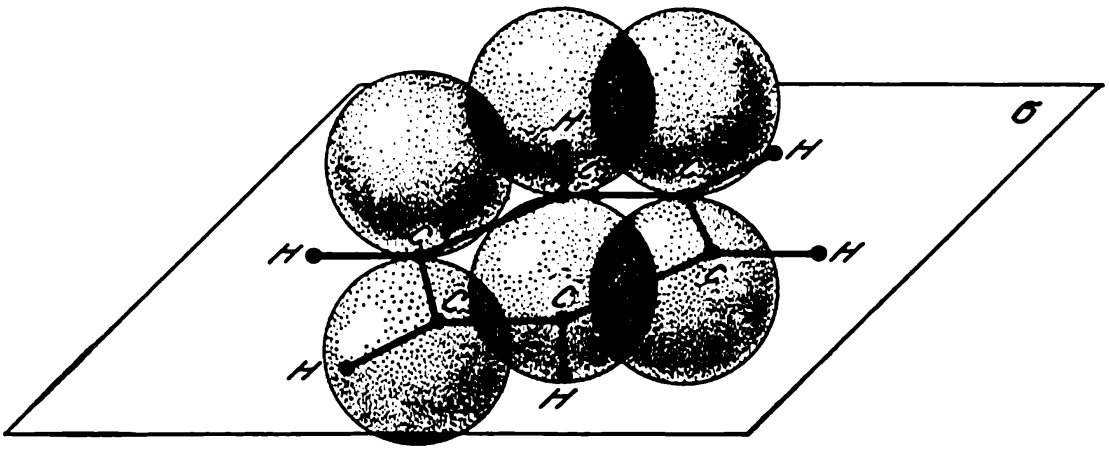


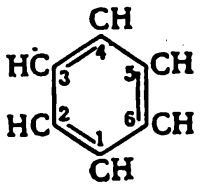
Fig. 84. Schéma montrant la formation des liaisons chimiques dans la molécule C_6H_6 (pour ne pas surcharger le dessin, on n'a indiqué que trois orbitales p)

La figure 84 représente les surfaces des fonctions d'onde des électrons p d'atomes de carbone dans la molécule de benzène. Comme on le voit, chaque orbitale p se recouvre d'autres orbitales p des deux côtés. On sait que le recouvrement des orbitales de deux atomes rend possible le déplacement des électrons au voisinage des deux atomes. Comme dans la molécule C_6H_6 toutes les orbitales p se recouvrent mutuellement, chaque électron p de cette molécule peut être retrouvé au voisinage de n'importe lequel des atomes de carbone. Les liaisons π dans la molécule de benzène unissent de façon identique tous les atomes de carbone ; il est impossible alors de discerner auquel des atomes est dévolue l'une quelconque des trois paires d'électrons formant les liaisons π dans la molécule C_6H_6 : dans cette molécule les liaisons sont *délocalisées*. Les électrons π dans la molécule C_6H_6 se déplacent le long de l'anneau d'atomes de carbone sans rencontrer de résistance, de façon analogue au phénomène observé dans certains métaux aux températures très basses quand apparaît l'*effet de superconductivité*.

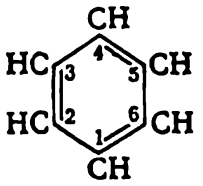
La possibilité de déplacement des électrons dans la molécule C_6H_6 autour de tous les atomes de carbone implique un affaiblissement de leur énergie cinétique et, par suite, un renforcement de leur liaison. Cela explique les propriétés chimiques du benzène qui présente une tendance beaucoup plus réduite aux réactions d'addition que l'éthylène et les autres hydrocarbures non saturés.

La délocalisation des électrons est aussi le phénomène qui permet d'interpréter les propriétés des dérivés benzéniques. Avec la substitution dans la molécule C_6H_6 d'un des atomes d'hydrogène par un groupement quelconque ce dernier exerce une forte influence sur la probabilité de mise en place du substituant en l'une des positions possibles : *ortho*, *méta* ou *para*. L'influence mutuelle de plusieurs groupements fonctionnels est également grande dans les composés aromatiques. Tout cela trouve sa raison dans l'extension de la perturbation du nuage électronique au voisinage de l'un des atomes de carbone à tout le noyau benzénique. Grâce à la délocalisation des électrons de valence les radicaux libres, tel le triphénylméthyle, sont relativement stables.

Comme les liaisons π dans la molécule C_6H_6 sont délocalisées, il est vraisemblable que les formules structurales à double liaison utilisées dans une description élémentaire ne traduisent pas la structure électronique réelle de cette molécule. La vraie structure de la molécule C_6H_6 est une variante intermédiaire entre les deux formules structurales suivantes :

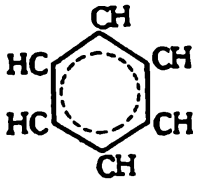


(1)



(2)

Puisque trois paires d'électrons π, qui, dans la formule structurale, sont figurées par des traits indiquant la double liaison, se répartissent régulièrement entre tous les atomes de carbone, la représentation graphique plus conforme à la réalité serait



où par un pointillé sont représentées les liaisons π délocalisées. Il est intéressant de noter qu'à la déduction de la mobilité des liaisons doubles dans la molécule C_6H_6 et à l'idée d'une meilleure représentation de sa structure par un graphique semblable à celui mentionné plus haut

le chimiste allemand Friedrich Thiele aboutit déjà en 1899 (c'est-à-dire bien avant le développement de la théorie quantique de la liaison chimique) en se fondant sur l'étude du comportement du benzène dans diverses réactions.

Le fait que les liaisons dans la molécule C_6H_6 sont intermédiaires entre les liaisons simples et doubles est confirmé par la figure 85 où leur longueur, égale à 1,40 Å, se place entre les longueurs des liaisons simple et double, valant respectivement 1,54 ± 0,02 et 1,34 ± 0,02 Å.

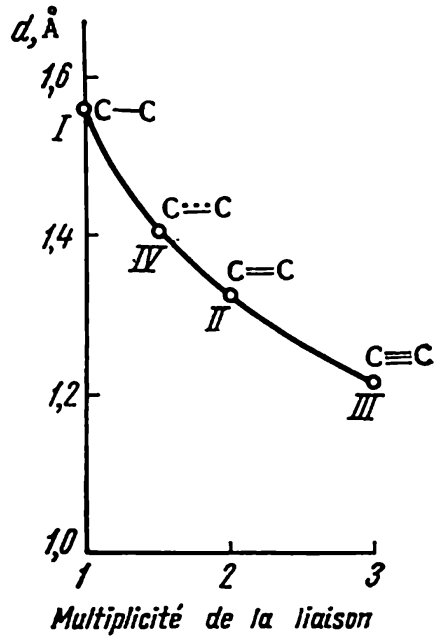
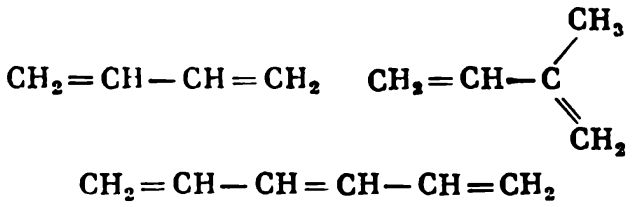


Fig. 85. Relation entre les longueurs de liaisons et leur multiplicité:
I — éthane; *II* — éthylène; *III* — acéthylène; *IV* — benzène

La formation de doublets électroniques délocalisés n'est pas uniquement propre aux molécules de benzène, mais également à nombre d'autres molécules organiques dont les chaînes carbonées comportent plusieurs atomes de carbone placés côte à côte, chacun possédant un électron non engagé dans la liaison σ, par exemple



Dans ces structures, qui sont écrites sous leurs formules traditionnelles, les liaisons doubles alternent avec des liaisons simples : on a, comme on dit souvent, un *système de liaisons doubles conjuguées*. De même que dans la molécule C_6H_6, les nuages des électrons *p* non hybridés de tous les atomes de carbone dans un tel système de liaisons se recouvrent, les électrons pouvant se déplacer librement le long de toute la chaîne de ces atomes.

Comme il a été déjà indiqué plus haut, le mouvement des électrons π dans le système de liaisons doubles conjuguées rappelle celui des particules dans une boîte unidimensionnelle. A l'aide de ce modèle quantique simple il est possible dans nombre de cas de calculer avec une précision suffisante le spectre des composés comprenant des liaisons doubles conjuguées. Dans l'*Annexe IX* on a donné des exemples de ces calculs.

Comme il a été déjà mentionné ni la première (1) ni la seconde (2) des formules structurales (*schémas de valence*) ne répondent aux pro-

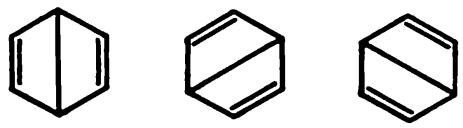
priétés du benzène, autrement dit ne correspondent à la structure réelle de cette molécule. Soient ψ_1 et ψ_2 les fonctions d'onde décrivant ces structures. Cela signifie que ni ψ_1 ni ψ_2 qui décrivent les liaisons localisées ne peuvent servir à la description de la molécule de benzène qui se caractérise par la présence de liaisons π délocalisées. La meilleure approximation sera la combinaison linéaire de ψ_1 et ψ_2:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \qquad \text{(III.66)}$$

qui suppose l'égalité des longueurs de toutes les liaisons. A chacun des termes de la fonction d'onde mixte ψ correspond la structure saturée ou non perturbée (1) ou (2).

Les structures saturées (1) et (2) ne différant que par la permutation des liaisons simples et doubles, on a $c_1 = c_2$; à la fonction ψ correspond la valeur minimale de l'énergie, c'est-à-dire qu'on se rapproche de la solution exacte de l'équation de Schrödinger.

Le résultat sera encore plus précis si au lieu de 2 on introduit dans le calcul 5 schémas de valence, en ajoutant à (1) et (2) les trois *formules structurales de Dewar*:



3 4 5

Dans ce cas la fonction d'onde mixte prendra la forme

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5, \qquad \text{(III.67)}$$

où ψ_3, ψ_4 et ψ_5 sont des fonctions d'onde aux liaisons diagonales; vraisemblablement $c_3 = c_4 = c_5$, autrement dit on n'a dans (III.67) que deux valeurs des coefficients. Il est vrai que l'énergie des états électroniques correspondant aux structures (3), (4) et (5) est plus élevée que celle des structures (1) et (2) (car dans les structures de Dewar l'une des liaisons π est plus faible que les autres). Aussi leur apport à la grandeur ψ est-il plus petit que celui des deux premières structures. Cela signifie qu'en première approximation, on peut négliger ψ_3, ψ_4 et ψ_5 en se limitant à ψ_1 et ψ_2.

Le procédé de calcul de la liaison chimique dans les molécules analysé sur l'exemple du benzène a reçu le nom de *méthode de l'interaction de configuration* (*théorie de résonance*). On utilise ici les fonctions d'onde de la forme

$$\psi = \sum c_i\psi_i, \qquad \text{(III.68)}$$

chacun des termes ψ_i de la somme répondant à une disposition bien déterminée des liaisons dans la molécule. En recourant à la méthode variationnelle, on peut calculer l'énergie de la molécule. Chaque fonction ψ_i figure dans (III.68) avec un coefficient c_i (ou, comme l'on

s'exprime parfois, un « poids ») d'autant plus grand que l'énergie correspondant à sa structure est petite.

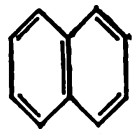
Notons que la méthode d'interaction de configuration qui utilise différentes variantes de représentation de la fonction d'onde des électrons au sein de la molécule [par exemple pour C_6H_6 (III.66) est moins précise et (III.67), plus précise] n'est qu'un artifice mathématique. La distribution vraie de la densité électronique de la molécule dans un état énergétique donné est absolument déterminée et unique, il ne s'y produit aucune variation. Aussi serait-il erroné de considérer que le benzène est constitué d'un mélange de molécules se trouvant dans cinq états différents ou que la structure de la molécule déterminant les propriétés du benzène est le résultat de superposition (de résonance) de cinq structures existant réellement. L'interaction de configuration n'est pas un phénomène physique. C'est un procédé d'étude quantique de l'état des électrons dont le mouvement n'est pas localisé autour d'une paire d'atomes déterminée. Ce procédé n'est utilisé que dans la méthode de liaisons de valence et ne figure pas dans l'autre théorie quantique, la méthode des orbitales moléculaires que l'on étudiera plus loin.

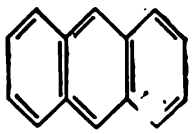
Il est donc incorrect d'attribuer à l'interaction de configuration l'idée de l'existence réelle de ces structures se transformant continuellement l'une en l'autre, de dire que la superposition de ces structures stabilise la molécule, détermine ses propriétés et même son existence (certaines de ces propriétés étant même attribuées aux structures saturées individuelles).

La réalisation de calculs à l'aide de la méthode LV pour des molécules complexes est extrêmement laborieuse et difficile. Si n est le nombre d'électrons mobiles dans la molécule, le nombre de configurations indépendantes dont il faut tenir compte dans le calcul sera égal à

$$n!\Big/\left[\frac{n}{2}!\left(\frac{n}{2}+1\right)!\right].$$

Ainsi, par exemple, pour le naphtalène il sera égal à 42, tandis que pour l'anthracène


naphtalène


antracène

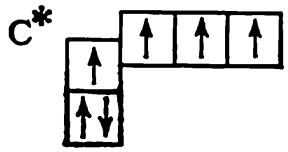
il atteint 429. Le calcul dans ces cas est fort laborieux et il ne peut être réalisé sans certaines hypothèses simplificatrices, ce qui diminue la justesse des résultats obtenus.

Durant la période d'engouement pour la théorie de résonance (années quarante et cinquante) de nombreux chimistes sans fourni

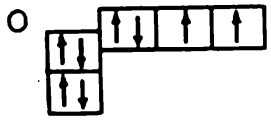
d'arguments quantiques quelconques choisissaient d'un groupe de configurations (schémas de valence) celles qui leur semblaient correspondre le mieux aux propriétés d'une substance donnée et postulaient que le comportement chimique de la substance se déterminait par la structure ainsi choisie. Pour expliquer certaines réactions d'une même substance, il fallait recourir à certaines configurations, tandis que l'interprétation d'autres réactions exigeait des configurations tout à fait différentes. Cela aboutissait souvent à des confusions et des équivoques.

L'accroissement très sensible de la difficulté des calculs avec l'augmentation du nombre d'atomes dans la molécule fut une des raisons de l'intensification des efforts pour la mise au point d'autres procédés qantiques d'interprétation de la liaison chimique.

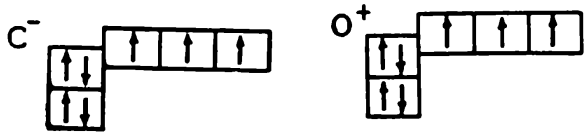
7. Liaison de covalence dative (liaison semi-polaire). Etudions maintenant la liaison chimique dans la molécule d'oxyde de carbone CO. La distribution des électrons entre les cellules quantiques dans l'atome de carbone excité



et dans l'atome d'oxygène



est telle qu'il s'offre une possibilité d'établissement de deux liaisons chimiques, l'atome d'oxygène comportant deux électrons non appariés. Toutefois, avec le passage d'un des électrons de l'oxygène au carbone, il apparaît dans chacun des ions C^- et O^+ formés trois électrons non appariés:



Ces ions ont une configuration électronique identique à celle de l'atome d'azote. Avec l'association des ions C^- et O^+ une liaison triple apparaît, analogue à celle de la molécule N_2. Vraisemblablement, la liaison triple est plus solide que la liaison double. Son établissement implique un état à énergie potentielle plus basse. Aussi peut-on s'attendre à ce que dans la molécule CO

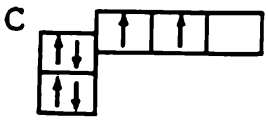
s'établisse justement cette liaison. De fait, comme on le constate, les propriétés physiques de l'azote et de l'oxyde de carbone sont très proches.

Propriétés de l'oxyde de carbone et de l'azote

	CO	N_2
Distance internucléaire, Å	1,13	1,09
Constante de force, dyn/cm	$18{,}7 \cdot 10^5$	$22{,}4 \cdot 10^5$
Energie d'ionisation, eV	14,1	15,6
Energie de dissociation de la liaison, kcal/mole	256	225
Température de fusion, K	66	63
Température d'ébullition, K	83	78
Densité à l'état liquide, g/cm³	0,793	0,796

C'est un argument en faveur de l'hypothèse sur la nature de la liaison dans la molécule CO.

On peut suivre une autre marche dans les raisonnements mais aboutissant au même résultat. L'atome de carbone non excité pos-



sède deux électrons non appariés qui peuvent former deux paires (doublets) électroniques mises en commun avec deux électrons non appariés de l'atome d'oxygène. Or, les deux électrons *p* couplés de l'atome d'oxygène peuvent former la troisième liaison chimique, car il existe dans l'atome du carbone une cellule quantique inoccupée où peut se loger cette paire d'électrons. La liaison chimique engendrée par la paire d'électrons appartenant au départ à l'un des atomes est appelée *liaison de covalence dative*. Ce type de liaison est également désigné par les termes de *liaison semi-polaire* ou de *liaison de coordination*. L'atome fournissant la paire d'électrons est dit *donneur* d'électrons, tandis que l'atome vers lequel cette paire se déplace est l'*accepteur*. Le déplacement de la paire d'électrons rend la liaison polarisée (d'où l'origine du terme « semi-polaire »).

Dans les formules la liaison de covalence dative est désignée par les signes + et — près des atomes correspondants ($C^- \equiv O^+$), qui indiquent que le doublet se déplace vers l'un des atomes, ou par une flèche $C \overset{\leftarrow}{\equiv} O$ qui marque également le décalage du doublet.

Il faut noter que le schéma fourni de la liaison chimique dans la molécule CO n'est qu'une première approximation. La mise en commun d'un doublet électronique de l'atome d'oxygène avec l'atome de carbone devrait rendre la molécule très polaire. Or, le moment dipolaire de CO est très faible, valant 0,12 D. Dans le cadre de ce schéma ce fait peut s'expliquer par un déplacement de doublets de liaison vers l'atome d'oxygène. On donnera plus loin une descrip-

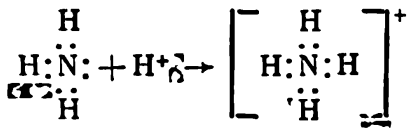
tion plus précise de la molécule CO, qui confirme également que la liaison dans cette molécule est triple.

Examinons encore quelques exemples de molécules possédant une liaison de covalence dative.

La molécule NH_3 a une structure électronique de la forme $\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{N}: \\ \ddot{H} \end{array}$.

Elle possède trois doublets qui forment les liaisons N—H, le quatrième doublet d'électrons périphériques n'appartient qu'à l'atome d'azote. Il peut établir la liaison avec l'ion hydrogène. On obtient ainsi l'ion ammonium:

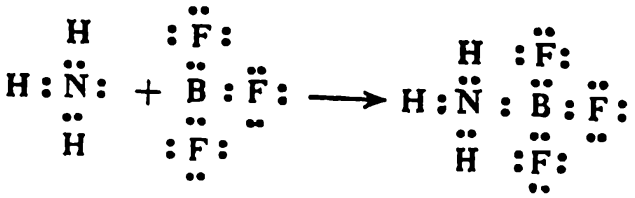
$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{N}: \\ \ddot{H} \end{array} + H^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{N}:H \\ \ddot{H} \end{array} \right]^+$$



Donc, l'azote dans l'ion NH_4^+ est tétravalent. Il faut souligner que dans l'ion ammonium toutes les quatre liaisons sont équivalentes, la densité électronique étant régulièrement répartie entre ces dernières.

C'est le moment d'indiquer qu'aux dépens du doublet libre le moment dipolaire de l'ammoniac devient plus grand que celui obtenu par le calcul dans le cas où l'on ne tient compte que du déplacement des doublets des liaisons polarisées N—H (ceci se rapporte encore plus à la molécule H_2O dans laquelle l'oxygène a deux doublets non partagés). En négligeant les doublets non partagés, on peut même être induit en erreur sur la direction du vecteur μ.

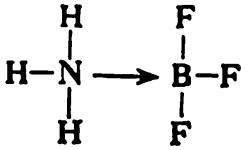
La molécule d'ammoniac peut également s'additionner d'autres particules susceptibles d'accaparer le doublet, par exemple BF_3:



$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{N}: \\ \ddot{H} \end{array} + \begin{array}{c} :\ddot{F}: \\ \ddot{B}:\ddot{F}: \\ :\ddot{F}: \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H \quad :\ddot{F}: \\ H:\ddot{N}:\ddot{B}:\ddot{F}: \\ \ddot{H} \quad :\ddot{F}: \end{array}$$

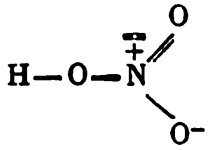
Dans le composé

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N \\ | \\ H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} F \\ | \\ B-F \\ | \\ F \end{array}$$

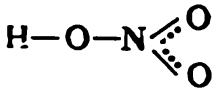


l'azote comme le bore sont tétravalents.

L'azote tétravalent est également contenu dans l'acide nitrique dont la formule peut être présentée ainsi :



Du fait du passage d'un électron de l'atome d'azote à l'atome d'oxygène il apparaît dans l'atome d'azote quatre électrons non appariés qui peuvent donner quatre liaisons chimiques. Comme les atomes d'oxygène associés à l'azote sont identiques, l'occurrence d'accaparement d'électrons par chacun d'eux est également la même. Aussi la formule



montrant que la quatrième liaison se partage en deux parties égales entre les deux atomes d'oxygène, décrit-elle de façon plus précise la structure de HNO_3 que la formule précédente. La molécule HNO_3 a la structure représentée à la figure 86. Comme

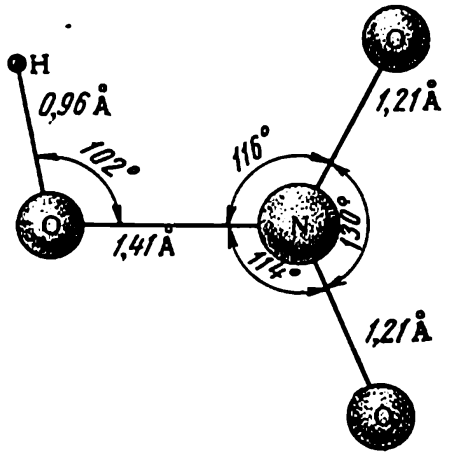
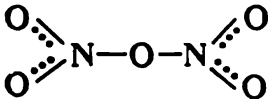


Fig. 86. Structure de la molécule d'acide nitrique

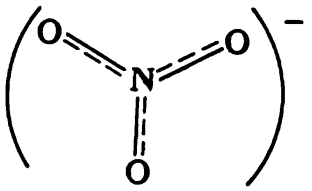
on le voit, la structure de la molécule se trouve en accord avec la formule présentée plus haut : les liaisons N ··· O ont la même longueur et sont plus courtes que la liaison N—O.

La molécule N_2O_5 en état isolé (en état de vapeur) possède la structure

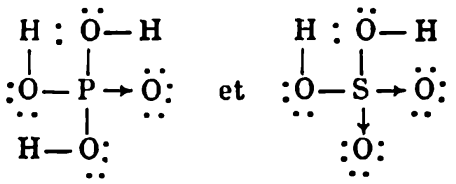


qui est analogue à la structure de HNO_3. Le semi-pentoxyde d'azote cristallisé, composé ionique de structure $(NO_2)^+(NO_3)^-$, constitue un nitrate de nitronium. Les deux atomes d'azote y sont également tétravalents.

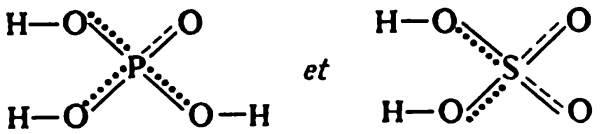
Dans l'ion $(NO_3)^-$ les liaisons π délocalisées se répartissent régulièrement entre tous les atomes d'oxygène:



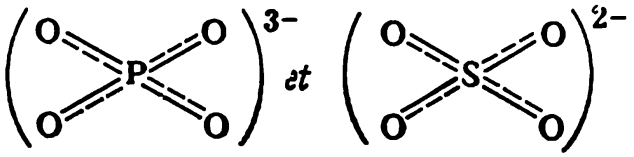
La liaison semi-polaire s'établit également dans H_2SO_4 et H_3PO_4. La configuration électronique de ces molécules peut être présentée par les formules



Cependant, les atomes de soufre et de phosphore, à la différence de l'atome d'azote, possèdent dans la couche périphérique des orbitales *d* libres qui se remplissent, dans une certaine mesure, de doublets non partagés d'atomes d'oxygène. Donc, les liaisons du soufre et du phosphore avec l'oxygène sont intermédiaires entre les liaisons simples et doubles. Les formules suivantes répondent mieux à leur configuration électronique:



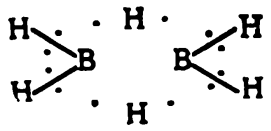
Les charges effectives sur les atomes d'oxygène et la contribution de ces atomes à la formation des liaisons π varieront suivant que ces derniers soient liés ou non à l'oxygène. Ces variantes sont figurées par un pointillé ou des traits. Dans les ions $(PO_4)^{3-}$ et $(SO_4)^{2-}$ de structure tétraédrique les liaisons π sont équivalentes. On peut l'exprimer au moyen des formules structurales



Ce qui précède se rapporte également à tous les autres acides oxygénés d'éléments appartenant aux troisième et suivantes périodes. Quant à l'azote, il ne peut être pentavalent. Vraisemblablement, l'impossibilité de manifester la covalence égale au numéro du groupe est propre aux autres éléments suivant l'azote, l'oxygène et le fluor, en raison de l'absence de cellules *d* dans leur couche électronique externe.

Il faut remarquer que la représentation traditionnelle de la structure de la molécule, tout en s'avérant fort utile à la visualisation de l'alternance spatiale de l'association d'atomes, reflète souvent de façon très imprécise la configuration électronique. Dans nombre de cas il est absolument impossible de traduire ses particularités à l'aide de traits valenciels. L'objectif des recherches actuelles est justement la prospection de procédés commodes et explicites de représentation de la liaison chimique offrant plus d'information sur la configuration électronique que les formules structurales habituelles.

8. **Liaison dans les molécules à défaut d'électrons.** Il existe des molécules dont le nombre d'électrons est inférieur à celui nécessaire à la formation de liaisons à deux électrons. En guise d'exemple étudions la molécule de diborane B_2H_6. Il semble qu'elle devrait avoir une structure semblable à l'éthane. Or, à la différence de la molécule C_2H_6, il n'y a dans B_2H_6 que douze électrons de valence. Les données expérimentales témoignent que dans la molécule concernée les atomes d'hydrogène ne sont pas équivalents: quatre d'entre eux se substituent facilement (par exemple par le groupement CH_3), tandis que la substitution des deux atomes d'hydrogène restants est associée à la décomposition de la molécule [par exemple en deux molécules $B(CH_3)_3$]. La non-équivalence des atomes d'hydrogène dans B_2H_6 se déduit également de l'étude de sa résonance magnétique nucléaire. Aussi a-t-on toutes les raisons d'attribuer au diborane la structure:



Quatre de ces liaisons à deux électrons sont des liaisons terminales BH, les quatre électrons restants liant les radicaux BH_2 à l'aide de ponts hydrogène situés dans un plan perpendiculaire au plan des atomes de bore à des distances plus grandes que celles séparant les autres atomes d'hydrogène. Il se forme donc autour de chaque atome de bore un tétraèdre déformé (fig. 87).

Chaque atome d'hydrogène formant pont constitue avec les deux atomes de bore une *liaison tricentrique à deux électrons* commune

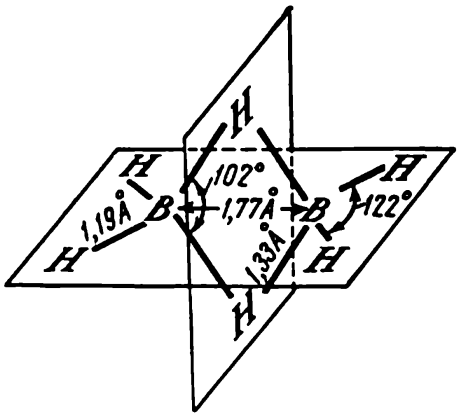
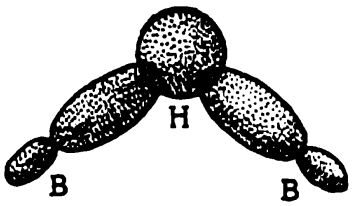
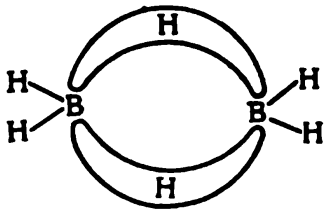


Fig. 87. Structure du diborane

B—H—B. Elle est énergétiquement plus avantageuse que la liaison à deux centres habituelle B—H (de 14 kcal) et apparaît en raison du recouvrement de deux orbitales sp^3 des atomes de bore avec l'orbitale s de l'atome d'hydrogène:



C'est ainsi que s'établissent les liaisons « courbes » ou « bananes »:



Les composés présentant un défaut d'électrons sont des accepteurs d'électrons. Ainsi, dans l'interaction de B_2H_6 avec le potassium il se forme aux dépens des électrons de ce dernier un boranate de potassium $K_2B_2H_6$ et, de ce fait, toutes les liaisons deviennent biélectroniques.

En guise d'exemples de molécules présentant un défaut d'électrons citons $Al_2(CH_3)_2$, $Be_2(CH_3)_4$, etc.

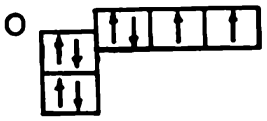
9. Méthode des orbitales moléculaires. La méthode de liaisons de valence étudiée plus haut, en plus de difficultés liées à la réalisation des calculs, se heurte à d'autres obstacles. C'est ainsi que les études témoignent que dans nombre de molécules un rôle certain

dans l'établissement de la liaison chimique est joué non pas par les doublets mais par les électrons célibataires.

La possibilité de formation de la liaison chimique non pas à l'aide d'un doublet mais par l'office d'un électron unique est illustrée le plus explicitement par l'exemple de la molécule ionisée H_2^+. Cette particule fut découverte à la fin du XIXe siècle par Joseph John Thomson. On l'obtient en bombardant la molécule d'hydrogène par des électrons. Les recherches spectroscopiques montrent que la distance internucléaire dans cette particule est de 1,06 Å, tandis que l'énergie de liaison est égale à 2,65 eV ; c'est donc une molécule assez stable. Comme il n'y a dans H_2^+ qu'un seul électron, il est évident que la liaison dans cette molécule est monoélectronique.

Dans nombre de particules polyatomiques il existe des électrons non appariés. Il faut tout d'abord citer les radicaux libres. *Les radicaux libres sont des particules possédant une forte réactivité et comportant des électrons impairs.* Les électrons célibataires sont également en possession de quelques molécules ordinaires, en particulier de celles comportant un nombre impair d'électrons, telles NO, NO_2, ClO_2 et la molécule d'oxygène O_2. Cette dernière présente un intérêt particulier pour la théorie de la liaison chimique.

L'atome d'oxygène a deux électrons célibataires



aussi en s'appuyant sur la méthode de liaisons de valence, pourrait-on s'attendre à ce qu'avec la combinaison de deux atomes d'oxygène il se forme deux doublets et on ne trouve pas d'électrons non appariés dans la molécule O_2. Or, l'étude des propriétés magnétiques de l'oxygène (v. *Annexe VIII*) témoigne que dans la molécule O_2 il y a deux électrons célibataires.

Sous l'angle de la méthode LV on ne peut rien dire sur le rôle joué par les électrons non couplés dans la formation de la liaison chimique au sein des molécules mentionnées. Plusieurs chercheurs ont essayé de perfectionner la méthode LV pour la rendre apte à interpréter ces faits. Toutefois, un autre mode d'interprétation et de calcul de la liaison covalente s'est avéré plus efficace. Il a reçu le nom de *méthode des orbitales moléculaires* (OM d'après les initiales des mots « orbitales moléculaires »). Une contribution importante à l'élaboration et à la mise au point de cette méthode a été apportée par Robert Mulliken. Cette méthode, à ce qui semble, est la meilleure des méthodes connues actuellement de l'interprétation quantique de la liaison chimique.

Si la méthode de Heitler et London se réfère à la fonction d'onde (III.51) décrivant le mouvement de deux électrons dans la molécule H_2, la méthode des orbitales moléculaires part des fonctions d'onde des électrons isolés. Dans cette méthode on recherche les fonctions d'onde du 1-er, 2-ème, . . ., du n-ème électron dans la molécule $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$. On considère donc que chaque électron dans la molécule est logé sur une orbitale moléculaire déterminée qui est décrite par la fonction d'onde correspondante. A chaque orbitale répond une énergie déterminée. Une orbitale peut comporter deux électrons à spins opposés. La fonction d'onde ψ caractérisant le mouvement de tous les électrons considérés dans la molécule peut être obtenue comme le produit des fonctions d'onde des électrons isolés

$$\psi = \psi_1\psi_2 \ldots \psi_n.$$

Dans la méthode OM on trouve l'expression approchée des fonctions d'onde monoélectroniques mentionnées.

Il existe plusieurs variantes de la méthode OM. Actuellement, on utilise largement la variante dans laquelle les fonctions d'onde moléculaires à un électron sont choisies comme des combinaisons linéaires des fonctions d'onde des électrons dans les atomes constituant la molécule. Cette méthode est dite OM LCAO (d'après les initiales des mots « linear combination of atomic orbitals »).

L'expression de la fonction d'onde de l'électron dans la molécule avec la méthode OM LCAO s'écrit sous la forme

$$\psi_{OM} = c_1\varphi_{O_1A} + c_2\varphi_{O_2A} + \ldots + c_n\varphi_{O_nA}, \qquad \text{(III.69)}$$

où $\varphi_{O_1A}, \varphi_{O_2A}, \ldots$ sont les fonctions d'onde (orbitales atomiques) des électrons dans les atomes constituant une molécule donnée, $c_1, c_2, \ldots$ représentent les coefficients.

Une question peut surgir, est-on en droit de construire la fonction d'onde de l'électron appartenant à la molécule sur la base des fonctions d'onde des électrons dans les atomes libres. Cependant, cette approximation n'est pas trop grossière pour deux raisons. D'abord, l'état des électrons dans les molécules diffère très peu de leur état dans l'atome : un témoignage nous en est fourni par la variation relativement faible de l'énergie des électrons au cours de la formation de la liaison chimique. C'est ainsi que l'énergie totale des électrons dans deux atomes d'hydrogène libres vaut $-2 \cdot 13{,}6 = -27{,}2$ eV, tandis que la variation d'énergie au cours de la formation de la molécule H_2 (l'énergie de liaison) est égale à 4,5 eV. Ce rapport s'observe également pour d'autres molécules. Il est dû au fait que l'établissement de la liaison chimique influe relativement peu sur le mouvement des électrons au voisinage des noyaux atomiques où l'interaction des électrons et des noyaux est grande. Ensuite, on tient compte de la modification des nuages électroniques, impliquée

par la formation de la liaison, par un choix approprié des valeurs des coefficients c à l'aide de la méthode variationnelle.

Envisageons d'abord le cas le plus simple, celui d'une orbitale moléculaire constituée de deux orbitales atomiques d'atomes identiques. On désignera ici comme dans la suite les orbitales moléculaires par la lettre ψ et les orbitales atomiques, par la lettre φ; les atomes seront notés par les chiffres 1 et 2. Soit

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2. \tag{III.70}$$

L'utilisation de la méthode variationnelle (les calculs sont donnés plus loin) conduit à deux jeux de coefficients dans les formules

$$c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2(1+S_{12})} \tag{III.71}$$

et

$$c_2 = -c_1 = 1/\sqrt{2(1-S_{12})} \tag{III.72}$$

ainsi qu'à deux expressions de l'énergie de l'électron

$$E_1 = (H_{11} + H_{12})/(1 + S_{12}) \tag{III.73}$$

et

$$E_2 = (H_{11} - H_{12})/(1 - S_{12}). \tag{III.74}$$

Les lettres H et S désignent ici les intégrales dont la définition a été donnée à la page 179. Si l'on pose de façon approchée (comme on le fait souvent) que $S_{12} = 0$ et l'on note H_{11} et H_{12} respectivement par α et β, les expressions des fonctions d'onde de l'électron dans la molécule et de son énergie prendront alors une forme très simple:

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 + \varphi_2), \quad E_1 = \alpha + \beta; \tag{III.75}$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 - \varphi_2), \quad E_2 = \alpha - \beta. \tag{III.76}$$

L'intégrale β, appelée dans la méthode OM *intégrale de résonance*, est négative; donc $E_1 < E_2$.

C'est ainsi qu'il s'ensuit de la méthode OM qu'avec l'association de deux atomes en molécule deux états de l'électron (deux orbitales moléculaires auxquelles correspondent les fonctions ψ_1 et ψ_2) sont possibles, l'un à énergie plus basse E_1 et l'autre à énergie plus élevée E_2. Cela peut être illustré par le diagramme de la figure 88. De tels diagrammes sont souvent utilisés dans la méthode OM. Le carré (il est souvent remplacé par un cercle) près du niveau d'énergie symbolise la cellule quantique, c'est-à-dire l'orbitale qui peut être occupée soit par un électron soit par deux électrons à spins opposés. Comme l'orbitale moléculaire peut comporter soit deux soit un électron, la méthode OM permet d'apprécier la contribution à la liaison chimique non seulement des doublets électroniques mais également des électrons isolés.

La méthode OM LCAO appliquée à la molécule H_2^+ fournit $E_0 = 1{,}77$ eV et $r_0 = 1{,}30$ Å. Selon les données expérimentales on obtient pour cette molécule $E_0 = 2{,}79$ eV et $r_0 = 1{,}06$ Å. Donc, les résultats du calcul correspondent qualitativement à ceux de l'expérience.

Si avec la formation de la molécule à partir d'atomes l'électron se place sur l'orbitale ψ_1 à énergie basse, l'énergie totale du système diminue et un état plus stable s'établit pour le système : il apparaît une liaison chimique. Aussi l'orbitale ψ_1 est-elle dite *liante*. Le

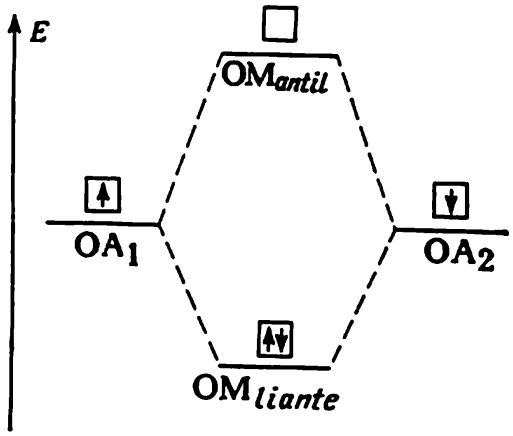


Fig. 88. Formation des niveaux d'énergie moléculaires à partir de niveaux atomiques

transfert de l'électron sur l'orbitale ψ_2 augmente l'énergie du système, la liaison alors ne s'établit pas et le système devient moins stable. L'orbitale dans ce cas est dite *antiliante*.

Les actions liante et antiliante sont fonction de l'aspect des fonctions d'onde des orbitales moléculaires. Avec l'addition des fonctions d'ondes atomiques φ_1 et φ_2 la quantité ψ (et, partant, ψ^2) s'accroît dans l'espace internucléaire, une région de densité électronique élevée apparaît, attire les noyaux et assure la liaison chimique. Avec la soustraction de ψ_2 de ψ_1 la densité électronique internucléaire diminue et la répulsion mutuelle se renforce.

Le recouvrement des orbitales atomiques peut se produire suivant le type σ et le type π. Il apparaît ainsi des orbitales moléculaires σ et π. La figure 89 représente schématiquement la formation de différentes orbitales moléculaires.

Les orbitales moléculaires formées d'orbitales atomiques s seront notées par σ_s ; les orbitales σ construites sur les orbitales atomiques p_z seront notées par σ_z (pour les molécules diatomiques il est admis que l'axe des z passe par les noyaux atomiques) ; les orbitales π construites sur les orbitales atomiques p_y et p_x sont respectivement notées par π_y et π_x. Les orbitales antiliantes sont habituellement affectées d'un astérisque. Les orbitales moléculaires peuvent égale-

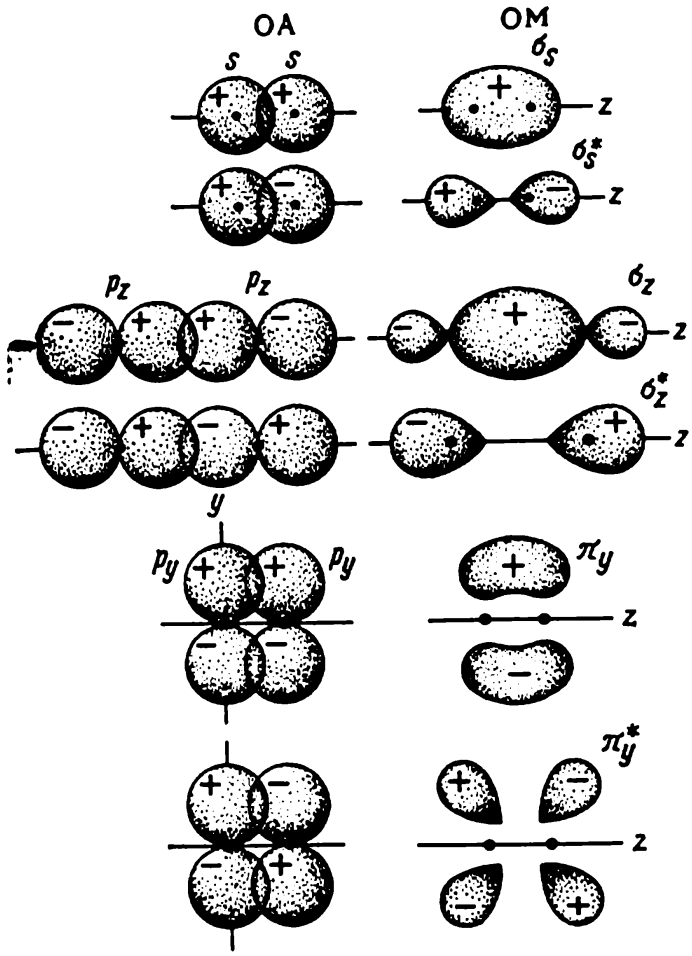


Fig. 89. Formation des orbitales moléculaires à partir d'orbitales atomiques (+ et — sont les signes de la fonction d'onde)

ment être notées par σ et π avec indication des OA ayant contribué à la formation des OM ($\sigma 1s$, $\pi 2p_x$, etc.). Ces notations sont plus rigoureuses, mais elles sont plus longues.

L'idée de l'existence d'états antiliants est une notion nouvelle introduite en chimie par la théorie des orbitales moléculaires. La méthode LV, qu'on peut interpréter comme l'adoption d'un langage quantique pour la théorie de la structure chimique de Boutlérov, montre que la liaison chimique s'établit par une paire d'électrons à spins antiparallèles. Si les spins ont même direction, la liaison n'apparaît pas. Or, selon la méthode OM le transfert d'un électron ou d'une paire d'électrons à spins opposés sur une orbitale antiliante non seulement ne fait apparaître de liaison mais encore implique une répulsion des atomes. Le développement de la chimie fournit de nombreux arguments en faveur de la réalité de la notion d'états antiliants, notion qui s'est avérée fort avantageuse pour la théorie de la liaison chimique.

La méthode OM tient plus aisément compte du phénomène de délocalisation des électrons que la méthode LV. Dans la méthode LV on est obligé à faire appel à un artifice compliqué et ne répondant pas à des faits réels, à la méthode d'interaction de configuration, tandis qu'avec la théorie OM on recourt tout simplement dans ce cas à des orbitales moléculaires pluricentriques englobant à la fois plusieurs atomes, ce qui simplifie grandement les calculs.

Les relations (III.73) et (III.74) sont par leur forme équivalentes aux équations (III.54) et (III.55) utilisées dans la théorie de Heitler et London que, pour abréger, on désignera par HL. Toutefois, la signification physique des formules et les valeurs numériques de E dans les méthodes HL et OM LCAO sont différentes. Dans la première méthode on étudie le problème à deux électrons, dans la seconde, le problème à un électron. Les intégrales figurant dans les équations de ces deux théories ne prennent le même aspect qu'au cas de la plus générale notation. Si l'on remplace les symboles des fonctions d'onde par des formules appropriées, on obtiendra des expressions différentes sous le signe somme.

Le calcul effectué pour la molécule H_2 suivant la méthode OM LCAO fournit $E_0 = 2{,}68$ eV et $r_0 = 0{,}850$ Å; la concordance entre la première valeur et la valeur expérimentale est moins satisfaisante que les résultats fournis par la méthode HL, tandis que pour la seconde valeur cette concordance est meilleure. L'application de variantes plus élaborées de la méthode OM que la variante LCAO conduit à un accord pratiquement parfait entre les données de calculs et d'expérience dans le cas de la molécule H_2.

Eclairons les traits spécifiques de l'opération de prise en compte de l'interaction des particules dans les méthodes OM LCAO et HL. Selon OM LCAO la molécule H_2 à l'état stable a deux électrons sur l'orbitale liante. Ecrivons leurs fonctions d'onde en utilisant la même notation qu'à la page 185 et en laissant tomber les coefficients qui dans l'étude qualitative du problème peuvent être négligés

$$\psi(1) = (\psi_a + \psi_b)(1), \quad \psi(2) = (\psi_a + \psi_b)(2).$$

La fonction d'onde ψ_{OM} décrivant l'état des deux électrons dans la molécule H_2 est exprimée par le produit $\psi(1)\,\psi(2)$. En effectuant les opérations appropriées, il vient

$$\psi_{OM\ LCAO} = \psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(2)\,\psi_b(1) + \psi_a(1)\,\psi_a(2) + \psi_b(1)\,\psi_b(2). \tag{III.77}$$

Dans la théorie HL la fonction d'onde des électrons dans la molécule H_2 à l'état stable sera :

$$\psi_{HL} = \psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(2)\,\psi_b(1) \tag{III.78}$$

(v. p. 185, les coefficients étant négligés).

La fonction $\psi_{OM\ LCAO}$ diffère de celle de ψ_{HL} par les deux derniers termes. Ils correspondent aux états ioniques de la molécule H_2 quand les deux électrons se trouvent au voisinage de l'un des noyaux. Ces états sont décrits par les formules H^-H^+ et H^+H^-. Cette situation peut apparaître au cours du mouvement des électrons dans la molécule H_2. L'introduction de termes en en tenant compte (avec les coefficients correspondants) dans le calcul HL améliore donc le résultat. Toutefois, dans la méthode OM LCAO ces termes figurent dans l'expression de la fonction d'onde avec le même poids (avec les mêmes coefficients) que les autres termes. Or, ce fait est contraire à la réalité, la probabilité d'apparition d'états ioniques étant faible. Donc, la méthode OM LCAO exagère la contribution des états ioniques, tandis que la méthode HL n'en tient pas compte C'est la raison de la divergence (nullement unique) entre les résultats fournis par ces méthodes et les données de l'expérience.

Dans la méthode OM LCAO on fait habituellement les calculs pour le cas de la disposition des noyaux atomiques bien déterminée et connue par l'expérience. On obtient les orbitales moléculaires et leurs niveaux d'énergie pour les configurations de noyaux atomiques « figées » mentalement dans leur position d'équilibre. Ensuite, on garnit les orbitales moléculaires d'électrons en tenant compte de ce que chaque orbitale moléculaire ne peut englober que deux électrons. Pour l'étude de l'état normal stable de la molécule on doit peupler avec les électrons tous les niveaux énergétiques sans en passer un seul dans l'ordre d'accroissement de l'énergie (en commençant par les plus bas).

L'énergie de la molécule s'obtient comme la somme des énergies des OM garnies d'électrons. En première approximation, l'interaction des électrons peut être négligée. Le passage de l'électron de l'orbitale atomique sur l'orbitale moléculaire liante s'accompagne d'une diminution de son énergie, une telle orbitale stabilisant le système. Au contraire, les orbitales antiliantes correspondent à une énergie plus grande ; l'électron a plus d'intérêt de rester dans l'atome que de passer dans la molécule. Le problème de la stabilité de la molécule se réduit au bilan énergétique de tous les électrons liants et antiliants. En gros, on peut poser qu'un électron antiliant réduit à néant l'action d'un électron liant. De façon conventionnelle, on peut considérer que l'établissement de la liaison simple correspond à la présence dans la molécule de deux électrons liants dont l'action n'est pas détruite par la présence d'électrons antiliants. Mais on ne tient pas compte de ce que la contribution des différentes OM à l'énergie de liaison n'est pas la même et de ce que l'orbitale antiliante accroît plus fortement l'énergie du système que l'orbitale liante la diminue [car le dénominateur dans la formule (III.73) est plus grand que dans (III.74)].

On étudiera d'abord qualitativement les résultats obtenus avec la méthode OM pour quelques molécules simples, puis on examinera en détail la variante OM LCAO (méthode de Hückel) couramment utilisée en chimie organique.

10. Orbitales moléculaires dans les molécules diatomiques constituées d'atomes de la première et de la seconde période. Lorsqu'on construit les orbitales moléculaires, on se borne habituellement à la mise en œuvre des seules orbitales atomiques de valence, c'est-à-dire des orbitales de la couche électronique externe, car ce sont précisément ces dernières qui apportent la contribution essentielle à la formation de la liaison chimique. Pour les éléments *d* il faut également ranger au nombre d'orbitales de valence les orbitales *d* de la couche précédant la couche externe.

La formation de la molécule H_2^+ peut être décrite par la formule

$$H\,[1s] + H^+ \rightarrow H_2^+\,[\sigma_s]$$

ou sous une autre forme par

$$H\,[1s] + H^+ \rightarrow H_2^+\,[\sigma 1s].$$

Cette présentation signifie qu'à partir de l'orbitale atomique 1*s* il se forme l'orbitale moléculaire liante σ. On peut de façon analogue expliciter la formation de la molécule H_2:

$$2H\,[1s] \rightarrow H_2\,[(\sigma 1s)^2].$$

Les deux électrons de la molécule d'hydrogène occupent une orbitale liante qui s'est formée à partir d'orbitales atomiques 1*s*. Comme il a été noté plus haut, on peut, sous condition, considérer que deux électrons liants correspondent à une liaison chimique.

Analysons la structure de deux molécules inhabituelles, He_2^+ et He_2. Dans la première molécule il faut loger trois électrons 1*s* de l'atome d'hélium sur les orbitales moléculaires. Deux d'entre eux occuperont l'orbitale liante σ1*s*, tandis que le troisième se placera sur l'orbitale antiliante σ*1*s*. Donc, la molécule He_2^+ aura la configuration électronique $He_2^+\,[(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)]$. Elle comporte deux électrons liants et un électron antiliant. En conformité avec les règles énoncées plus haut cette molécule doit être stable. De fait, la molécule He_2^+ existe bien qu'elle soit moins stable que la molécule H_2: l'énergie de liaison dans He_2^+ (70 kcal/mole) est inférieure à celle de H_2 (103 kcal/mole).

Dans la molécule He_2 il faut loger sur les orbitales moléculaires quatre électrons qui, dans les atomes, se comportaient comme des électrons 1*s*. Vraisemblablement, deux d'entre eux occuperont l'orbitale liante et deux, l'orbitale antiliante: $He_2\,[(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^2]$. Puisqu'un électron antiliant, comme il a été indiqué plus haut, réduit à néant l'action d'un électron liant, une telle molécule ne peut exister.

Donc, la méthode OM, de même que la méthode LV, confirme l'impossibilité de l'existence de la molécule He_2.

Passons maintenant à l'étude des molécules formées à partir des atomes d'éléments de la deuxième période. Pour ces molécules on peut considérer que les électrons de la première couche électronique (couche K) des atomes ne participent pas à la formation de la liaison chimique et constituent le *squelette* qui, dans la description de la structure de la molécule, est désigné par la lettre K.

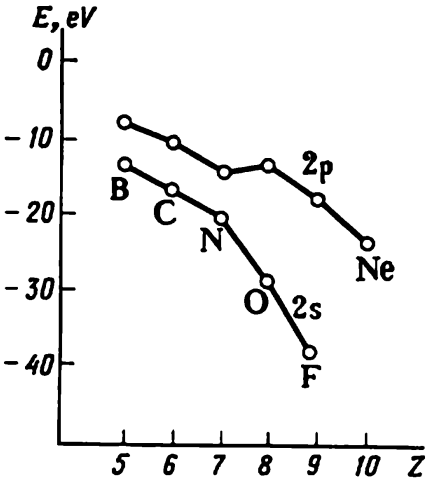


Fig. 90. Variation de l'énergie des orbitales $2s$ et $2p$ d'atomes de la deuxième période

Les recherches expérimentales (étude des spectres moléculaires) ont montré que les orbitales des molécules concernées se disposent dans l'ordre d'accroissement des énergies de la façon suivante:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \\ = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

Les énergies des électrons sur les orbitales $\sigma 2p$ et $\pi 2p$ sont voisines, dans quelques molécules (B_2, C_2, N_2) le rapport entre elles est inversé: le niveau $\sigma 2p$ est plus élevé que le niveau $\pi 2p$. C'est dû à la loi régissant la variation d'énergie des électrons $2s$ et $2p$ avec l'accroissement du nombre atomique de l'élément. Pour les atomes B, C et N les énergies des électrons $2s$ et $2p$ sont assez proches (fig. 90). Aussi dans la fonction d'onde précise de l'orbitale $\sigma 2p_z$ de molécules constituées de ces atomes figurera-t-elle également l'orbitale atomique $2s$ avec un poids sensible. La contribution de l'orbitale $2s$ accroîtra l'énergie de l'orbitale moléculaire $\sigma 2p_z$, car le passage de l'électron $2s$ sur cette orbitale implique une dépense d'énergie. L'énergie de l'orbitale $\sigma 2p_z$ s'avère donc plus grande que l'énergie des orbitales $\pi 2p_x$ et $\pi 2p_y$.

La séquence mentionnée détermine l'ordre de remplissage des orbitales moléculaires: au cours de la formation de la molécule les électrons se placent sur les orbitales à énergie plus basse.

Conformément à ce qui a été exposé plus haut, la formation de la molécule Li_2 peut être schématisée ainsi:

$$2Li\ [K2s] \rightarrow Li_2\ [KK\ (\sigma_s)^2]$$

ou

$$2Li\ [K2s] \rightarrow Li_2\ [KK\ (\sigma 2s)^2].$$

Dans cette molécule il y a deux électrons liants.

La molécule Be_2 doit posséder la configuration électronique Be_2 $[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s)^2]$ dans laquelle quatre électrons se disposent sur les orbitales moléculaires par doublet de chacun des atomes. Dans cette molécule le nombre d'électrons liants et antiliants est le même, aussi doit-elle être instable. Comme la molécule He_2, la molécule Be_2 n'a pas été identifiée.

Dans la molécule B_2 les orbitales moléculaires portent 6 électrons, sa configuration électronique est de la forme:

$$B_2\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)\,(\pi_y)].$$

Deux électrons de la molécule B_2 se placent chacun sur une des orbitales π_x et π_y de même énergie, leurs spins étant parallèles. Une règle joue ici, analogue à celle de Hund pour les atomes. En effet, les recherches expérimentales révèlent la présence dans cette molécule de deux électrons non appariés.

Dans la molécule de carbone C_2 8 électrons garnissent les orbitales moléculaires. La configuration électronique de cette molécule est la suivante:

$$C_2\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2].$$

Dans la molécule de carbone il y a 2 électrons antiliants contre 6 liants, l'excès d'électrons liants étant de 4. Aussi peut-on considérer que la liaison est double.

Pour former la molécule d'azote on doit loger sur les orbitales moléculaires 10 électrons d'atomes d'azote. En accord avec l'ordre de remplissage des orbitales la configuration électronique de la molécule prend la forme

$$N_2\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2].$$

Il y a donc dans la molécule d'azote 8 électrons liants et 2 électrons antiliants. c'est-à-dire que l'excès d'électrons liants vaut 6, la liaison dans N_2 étant triple. La figure 91 illustre la formation d'orbitales moléculaires dans la molécule d'azote. A des fins de simplification on n'a figuré que la formation d'orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques $2p$.

Dans la molécule O_2 12 électrons doivent être répartis entre les orbitales moléculaires. Cette molécule aura la configuration électronique

$$O_2\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_x^*)\,(\pi_y^*)].$$

De même que la molécule B_2, la molécule O_2 possède deux électrons à spins parallèles, les orbitales π_x^* et π_y^* de même énergie étant occupées chacune par un électron. Donc, la méthode OM explique tout naturellement l'existence dans la molécule O_2 de deux électrons non appariés, ce qui conditionne notamment le paramagnétisme de l'oxygène (v. *Annexe VIII*). L'excès d'électrons liants dans la molécule O_2 vaut 4.

La molécule de fluor présente la configuration électronique

$$F_2\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_x^*)^2\,(\pi_y^*)^2]\,;$$

il y a ici un excès de 2 électrons liants, la liaison dans cette molécule étant simple.

Dans la molécule

$$Ne\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_x^*)^2\,(\pi_y^*)^2\,(\sigma_z^*)^2]$$

le nombre d'électrons antiliants est égal à celui d'électrons liants, aussi cette molécule (comme He_2) ne se forme-t-elle pas.

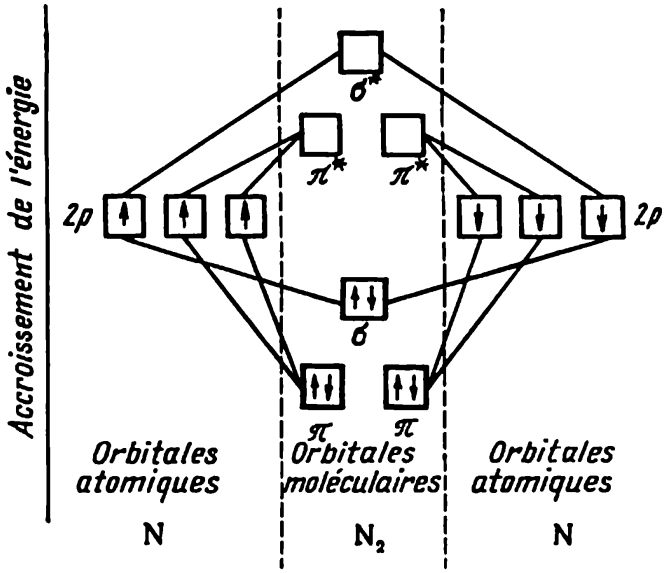


Fig. 91. Schéma de formation des orbitales moléculaires dans la molécule N_2 (on n'a indiqué que les électrons $2p$ d'atomes N)

Il est intéressant d'observer comment varient les énergies et les longueurs des liaisons des molécules étudiées. On a présenté plus bas les données s'y rapportant.

Caractéristiques des molécules diatomiques

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Excès d'électrons liants	2	2	4	6	4	2
$E_{liaison}$, kcal/mole	25	69	144	225	118	37
Distance interatomique, Å	2,67	1,59	1,24	1,10	1,21	1,42

On constate que l'accroissement de l'excès d'électrons liants implique un renforcement de la stabilité de la liaison. Les distances interatomiques diminuent de Li_2 à N_2; cela est dû au rétrécissement des dimensions d'atomes sous l'effet de l'augmentation de la charge nucléaire et du renforcement de la solidité de la liaison. Avec le passage de N_2 à F_2 la longueur de liaison s'accroît, phénomène impliqué par l'affaiblissement de la liaison. Ce qui vient d'être dit aide

à comprendre la loi régissant les variations des rayons de covalence des atomes.

Passons maintenant en revue quelques molécules diatomiques constituées d'atomes différents.

Dans la molécule CO 10 électrons de valence se placent sur les orbitales. Cette molécule a une configuration électronique analogue à celle de la molécule N_2:

$$CO\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2].$$

La similitude dans la configuration électronique des molécules N_2 et CO, établie avec la méthode OM, permet d'interpréter les propriétés semblables de ces substances. Dans la molécule CO l'excès d'électrons liants est de 6, aussi la liaison dans cette molécule peut-elle être considérée comme triple (on a abouti à cette conclusion en recourant à un autre procédé, décrit à la page 216).

Dans la molécule NO 11 électrons se disposent sur les orbitales, d'où la configuration électronique

$$NO\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x^*)].$$

Comme on le voit, le nombre d'électrons liants en excès dans cette molécule est de 5. Dans la molécule ionisée NO^+

$$NO^+\,[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2]$$

l'excès d'électrons liants est égal à 6. Donc, la molécule NO^+ doit être plus solide que la molécule NO. De fait, si l'énergie de liaison dans NO vaut 149 kcal/mole, dans NO^+ elle est de 251 kcal/mole. Toutefois, $E_{CO^+} = 192$ kcal/mole, ce qui est inférieur à $E_{CO} = 256$ kcal/mole, car avec la formation de CO^+ à partir de CO l'électron occupant l'orbitale liante disparaît.

11. Méthode de Hückel. Durant les dernières 10-15 années on a largement appliqué la méthode OM au calcul des caractéristiques d'un grand nombre de molécules. Cette méthode a gagné et s'est développée en des domaines de la connaissance où, quelques dizaines d'années auparavant, l'idée même de l'application de la mécanique quantique semblait fantaisiste. C'est ainsi qu'elle est devenue d'une application courante dans la théorie des réactions organiques, en biochimie, en biologie moléculaire. La variante OM LCAO proposée par Hückel a reçu dans ces domaines de la science une application particulièrement large.

A l'aide de la méthode de Hückel on obtient les énergies et les fonctions d'onde d'électrons formant les liaisons π délocalisées (mobiles). On connaît un grand nombre de molécules possédant ces liaisons. Elles jouent un rôle important dans plusieurs réactions organiques et notamment dans les phénomènes biologiques.

On a indiqué plus haut que le mouvement de l'électron au sein d'un système de liaisons π mobiles peut être interprété au moyen

du modèle de la particule dans une boîte unidimensionnelle. Toutefois, ce procédé n'aboutit pas toujours à des résultats corrects, car ce modèle est très grossier. De plus, il ne se réfère qu'aux niveaux d'énergie des électrons et ne permet pas de juger de la répartition de la densité électronique dans les molécules et de la solidité de la liaison entre les divers atomes. Aussi une telle étude n'a-t-elle qu'une application limitée. La méthode de Hückel est incontestablement plus efficace.

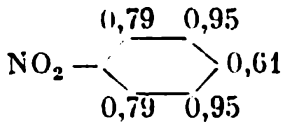
L'utilisation de cette méthode a permis de formuler trois notions dont l'importance en chimie organique moderne est très grande: l'*ordre de liaison*, la *charge électronique* π et la *valence libre*. On donnera ici une définition très générale de ces notions et montrera comment il faut les appliquer; une définition rigoureuse en sera donnée plus loin (après l'exposé de l'essence de la méthode).

On a mentionné auparavant que les molécules possédant des liaisons chimiques mobiles peuvent être envisagées comme des liaisons intermédiaires entre les liaisons doubles et simples. L'ordre de liaison permet de caractériser quantitativement cette notion. Si l'ordre de liaison est égal à l'unité, la liaison doit être considérée comme simple et s'il vaut deux, elle est double, toutefois ce paramètre peut prendre des valeurs intermédiaires. Plus l'ordre de liaison est élevé, plus, les autres conditions demeurant invariables, la liaison concernée est stable. Dans la formule structurale du butadiène

$$H_2C \overset{1,894}{\text{———}} CH \overset{1,447}{\text{———}} CH \overset{1,894}{\text{———}} CH_2$$

les chiffres mis au-dessus des liaisons correspondantes marquent leur ordre *. Ces valeurs ont été obtenues par la méthode de Hückel; on constate qu'aux extrémités de la chaîne les ordres de liaison sont plus élevés.

La charge électronique π caractérise la part de la charge de l'électron π délocalisé, attribuée à un atome donné. Plus cette quantité est grande, plus la charge de l'atome concerné est négative. Ce paramètre indique la direction prise par la transformation de la molécule avec l'action sur elle de particules chargées. Ainsi, par exemple, dans la molécule de nitrobenzène

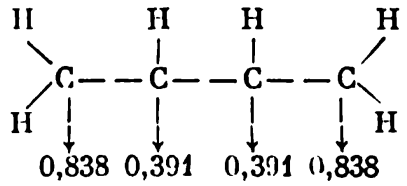


les charges électroniques π sont figurées par des chiffres inscrits près des atomes correspondants. On voit que ces grandeurs possèdent la valeur maximale pour les atomes en position *méta* par rapport au nitryle. Aussi avec la nitration (action des ions NO_2^+ sur la molécule)

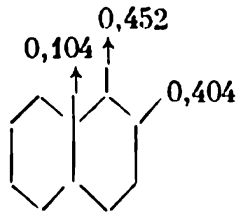
* Dans de telles formules, où l'on indique les chiffres caractéristiques de la liaison, toutes les liaisons sont figurées par un trait.

les ions NO_2^+ occuperont-ils de préférence la position *méta*. C'est ainsi que le calcul quantique permet de comprendre le principe de formation du *méta*-dinitrobenzène lors de la nitration du nitrobenzène.

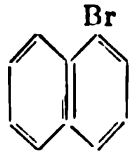
La valence libre caractérise la capacité de l'atome dans la molécule de réagir avec les atomes neutres et les radicaux libres. Cette caractéristique est signalée par une flèche près de laquelle on indique sa valeur. C'est ainsi que pour le butadiène les valences libres sont



On peut en conclure qu'avec l'action par les atomes neutres (par exemple dans la bromuration), ces derniers s'associeront aux atomes de carbone terminaux de la molécule de butadiène, ce qui s'observe de fait. Les valeurs de la valence libre pour le naphtalène



montrent qu'avec la bromuration du naphtalène on doit obtenir un α-bromonaphtalène :



Cela est pleinement confirmé par les données de l'expérience.

Examinons d'abord l'application de la méthode de Hückel au cas le plus simple, celui de la molécule d'éthylène $CH_2=CH_2$.

La structure de cette molécule (son squelette carboné) peut être représentée par le schéma indiquant les atomes C et les liaisons entre eux :

On a ici deux électrons assurant la liaison π. C'est pour ces électrons qu'est effectué le calcul de la méthode de Hückel. La fonction d'onde pour chacun de ces électrons est construite, en accord avec les principes de la méthode OM, à partir des fonctions d'onde φ_1 et φ_2 des électrons p d'atomes de carbone.

Il n'est pas besoin dans cette étude de connaître les formules exprimant φ_1 et φ_2. Remarquons seulement qu'aux cas où c'est nécessaire, on prend habituellement les expressions approchées des fonctions d'onde d'électrons dans les atomes obtenues par Slater.

Comme il a été déjà indiqué plus haut, pour obtenir les coefficients c_1 et c_2, il faut établir le système d'équations séculaires et égaler à zéro le déterminant caractéristique.

Les équations séculaires du problème étudié prennent la forme

$$\left.\begin{aligned}(H_{11}-ES_{11})\,c_1+(H_{12}-ES_{12})\,c_2=0,\\(H_{21}-ES_{21})\,c_1+(H_{22}-ES_{22})\,c_2=0.\end{aligned}\right\}\qquad\text{(III.79)}$$

Les intégrales figurant dans ces relations possèdent les expressions suivantes: $S_{11}=\int\varphi_1\varphi_1dv=\int\varphi_1^2dv=1$ et $S_{22}=\int\varphi_2\varphi_2dv=$ $=\int\varphi_2^2dv=1$, appelées *intégrales de normalisation*; $H_{21}=H_{12}=$ $=\int\varphi_1\hat{H}\varphi_2dv$, appelées *intégrales de résonance* (ou *d'échange*); $S_{12}=$ $=S_{21}=\int\varphi_1\varphi_2dv$, dites *intégrales de recouvrement*; $H_{11}=\int\varphi_1\hat{H}\varphi_1dv$ et $H_{22}=\int\varphi_2\hat{H}\varphi_2dv$, dites *intégrales coulombiennes*.

Dans l'expression des intégrales coulombiennes et de résonance figure l'opérateur d'Hamilton; dans les intégrales de normalisation et de recouvrement il est absent. Dans l'intégrale de Coulomb on a deux fonctions identiques, dans l'intégrale de résonance elles sont différentes. Les intégrales de normalisation et de recouvrement présentent une différence analogue.

On admet dans la méthode de Hückel les hypothèses suivantes: 1° les intégrales de résonance de fonctions d'onde n'appartenant pas aux atomes de carbone voisins sont considérées comme nulles; 2° les intégrales de résonance pour tous les atomes de carbone voisins sont équivalentes; toutes les intégrales coulombiennes sont également identiques; 3° toutes les intégrales de recouvrement sont prises égales à zéro. Il est évident que toutes ces hypothèses sont très grossières, mais elles simplifient énormément les calculs. La dernière hypothèse est la moins fondée, car suivant les calculs réalisés l'intégrale de recouvrement composée de fonctions d'onde des électrons p d'atomes de carbone voisins est approximativement égale à 0,25. Toutefois, une étude plus rigoureuse du problème incluant les intégrales de recouvrement a montré que l'erreur introduite par l'hypothèse 3° n'est pas trop grande. Il ne faut pas également croire qu'il est impossible d'égaler à zéro l'intégrale de recouvrement pour cette raison que la liaison chimique est engendrée par le recouvrement des orbitales atomiques. Il faut aussi tenir compte du fait que ce recouvrement implique de même la mise en jeu de l'intégrale de

résonance : sa contribution à l'énergie de liaison est beacoup supérieure à celle de l'intégrale de recouvrement qui, en première approximation, peut être négligée.

Au problème le plus simple qu'on est en train d'étudier les hypothèses 1° et 2° ne sont pas applicables, car dans la molécule C_2H_4 les deux atomes de carbone sont adjacents. L'hypothèse 3° prise en compte et une fois les intégrales de normalisation égalées à l'unité, on donne au système d'équations séculaires une forme plus simple :

$$\left.\begin{aligned}(H_{11}-E)\,c_1+H_{12}c_2=0,\\ H_{21}c_1+(H_{22}-E)\,c_2=0.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.80)}$$

Il est admis de noter les intégrales coulombiennes par α et les intégrales de résonance par β *. Alors (III.80) devient

$$\left.\begin{aligned}(\alpha-E)\,c_1+\beta c_2=0,\\ \beta c_1+(\alpha-E)\,c_2=0.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.81)}$$

Divisons les deux équations par β et introduisons la notation

$$(\alpha-E)/\beta=x. \qquad \text{(III.82)}$$

Le système d'équations séculaires s'écrit définitivement

$$\left.\begin{aligned}xc_1+c_2=0,\\ c_1+xc_2=0.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.83)}$$

En égalant à zéro le déterminant caractéristique, il vient

$$\begin{vmatrix} x & 1\\ 1 & x\end{vmatrix}=x^2-1=0. \qquad \text{(III.84)}$$

D'où l'on tire $x=\pm 1$. En portant $x_1=-1$ et $x_2=1$ dans (III.82), on obtient deux expressions pour l'énergie des électrons :

$$E_1=\alpha+\beta \qquad \text{(III.85)}$$

et

$$E_2=\alpha-\beta. \qquad \text{(III.86)}$$

On a obtenu deux relations exprimant l'énergie des électrons établissant la liaison π dans la molécule C_2H_4. L'intégrale d'échange β est négative. Donc, l'énergie E_1 est inférieure à E_2. L'équation (III.85) définit l'énergie de l'orbitale liante et l'équation (III.86), de l'orbitale antiliante. Dans la molécule C_2H_4 non excitée les deux

* La valeur des intégrales α et β s'obtient dans la méthode de Hückel à partir de données expérimentales. En particulier, on calcule β en confrontant l'énergie de liaison de différents composés. On se sert rarement de valeurs numériques de α et β. Pour l'explication et la prévision de propriétés des substances on a recours habituellement à des relations générales contenant les paramètres α et β.

électrons étudiés sont dans l'état à énergie la plus basse, autrement dit sur l'orbitale liante. La figure 92 illustre schématiquement ce fait.

Cherchons maintenant les valeurs des coefficients dans l'expression de la fonction d'onde. Pour l'orbitale liante $x = -1$. En portant cette valeur de x dans (III.83), il vient

$$c_1 = c_2 \text{ ou } c_1/c_2 = 1. \qquad \text{(III.87)}$$

On a obtenu l'expression déterminant le rapport entre les coefficients. Pour trouver leurs valeurs absolues, il faut recourir à l'équation de normalisation :

$$\int \psi^2 dv = \int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2\, dv = 1. \qquad \text{(III.88)}$$

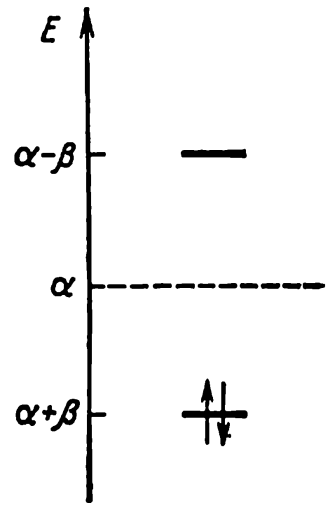


Fig. 92. Niveaux d'énergie des électrons π dans l'éthylène

En ouvrant les parenthèses, il vient

$$c_1^2 \int \varphi_1^2\, dv + 2c_1c_2 \int \varphi_1\varphi_2\, dv + c_2^2 \int \varphi_2^2\, dv = 1.$$

Etant donné que les fonctions d'onde atomiques φ_1 et φ_2 sont normées, la première et la dernière intégrale sont égales à l'unité. La seconde intégrale, l'intégrale de recouvrement, est considérée dans la méthode de Hückel comme nulle. On obtient donc

$$c_1^2 + c_2^2 = 1. \qquad \text{(III.89)}$$

(III.87) et (III.89) prises en compte, on a $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$. Donc, l'expression de la fonction d'onde de l'orbitale liante s'écrira

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})\,(\varphi_1 + \varphi_2). \qquad \text{(III.90)}$$

En effectuant les mêmes opérations avec $x = 1$, on trouve

$$c_1 = 1/\sqrt{2} \text{ et } c_2 = -(1/\sqrt{2}),$$

de là on tire pour l'orbitale antiliante

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})\,(\varphi_1 - \varphi_2). \qquad \text{(III.91)}$$

On a trouvé les expressions de l'énergie et des fonctions d'onde des électrons π dans la molécule C_2H_4, autrement dit on a obtenu la solution du problème quantique donné.

En comparant les expressions de l'énergie de l'électron (III.85) et (III.86) et des fonctions d'onde (III.90) et (III.91) avec les expressions des OM liantes et antiliantes (III.75) et (III.76), on constate qu'elles sont identiques. Les déductions faites sont indépendantes du

type de liaison et des orbitales atomiques choisies. Si l'on s'abstient de négliger l'intégrale de recouvrement S_{12}, on obtient les formules (III.71) à (III.74) plus précises. Les calculs sont élémentaires. Le lecteur peut les réaliser lui-même (il faut tenir compte de ce que $H_{12} = H_{21}$ et $H_{11} = H_{22}$ et en résolvant le système d'équations séculaires, désigner par x la fraction $(H_{11} - ES_{11})/(H_{12} - ES_{12})$; les calculs restants ne varient pas).

Dans la théorie de Heitler et London la fonction d'onde des électrons dans la molécule H_2, écrite sous la forme la plus générale, comprend deux termes et contient deux coefficients. On peut lui appliquer les procédés mathématiques énoncés et l'on obtient les mêmes expressions (III.73)-(III.74), toutefois, les intégrales qui y figurent possèdent une autre signification et des valeurs numériques différentes.

Voyons un exemple plus compliqué: l'état des électrons π dans un radical libre allyle:

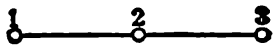
$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH_2}-$$

La structure de cette particule peut être exprimée au même titre par la formule

$$-\underset{1}{CH_2}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH_2}$$

Cela montre que les liaisons π dans cette structure sont délocalisées. Il faut ranger ici sur les orbitales moléculaires π trois électrons ne participant pas à l'établissement des liaisons σ, ces dernières sont négligées dans la méthode de Hückel; on admet qu'elles n'interagissent d'aucune façon avec les liaisons π.

La structure du squelette carboné s'exprimera en l'occurrence par le schéma



et la fonction d'onde de l'électron, par la relation

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3,$$

où φ_1, φ_2 et φ_3 sont des fonctions d'onde des électrons p d'atomes de carbone correspondants.

Le système d'équations séculaires prend la forme:

$$(H_{11} - ES_{11})\,c_1 + (H_{12} - ES_{12})\,c_2 + (H_{13} - ES_{13})\,c_3 = 0,$$
$$(H_{21} - ES_{21})\,c_1 + (H_{22} - ES_{22})\,c_2 + (H_{23} - ES_{23})\,c_3 = 0,$$
$$(H_{31} - ES_{31})\,c_1 + (H_{32} - ES_{32})\,c_2 + (H_{33} - ES_{33})\,c_3 = 0.$$

En utilisant les hypothèses formulées plus haut ainsi que le système de notations simplifié, on peut écrire

$$\left.\begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 + xc_2 + c_3 &= 0, \\ c_2 + xc_3 &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.92)}$$

Le déterminant caractéristique a pour solution

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} =$$

$$= x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0.$$

De là on tire trois valeurs de x:

$$x_1 = 0; \quad x_2 = -\sqrt{2}; \quad x_3 = \sqrt{2}.$$

En portant chacune de ces valeurs dans la relation (III.82), on obtient trois expressions de l'énergie:

$$E_1 = \alpha; \quad E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta; \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

Examinons les expressions obtenues. La première relation ne contient pas d'intégrale de résonance β. L'énergie de l'électron sur l'orbitale correspondante est pratiquement identique à celle des atomes isolés, l'intégrale coulombienne α exprimant l'énergie des électrons en l'absence de liaison chimique. Cette orbitale est dite *non liante*. L'électron occupant cette orbitale, d'après la méthode de Hückel, n'influe pas sur la solidité de la liaison dans la molécule. C'est évidemment une simplification. En réalité, l'électron considéré apporte une certaine contribution à l'énergie de liaison, mais cette contribution est faible et dans une estimation approximative elle peut être négligée.

La seconde expression fournit la plus petite valeur de E (l'intégrale de résonance est négative). Cette énergie correspond à l'orbitale liante.

La troisième relation donne, au contraire, la plus grande énergie, un tel électron occupant l'orbitale antiliante.

La figure 93 représente le schéma des niveaux d'énergie pour les particules de formule C_3H_5. Dans le radical neutre C_3H_5 il y a trois électrons sur les orbitales moléculaires de Hückel, deux d'entre eux occupent l'orbitale liante et un se place sur l'orbitale non liante. Dans l'ion $C_3H_5^+$ aucun électron ne se loge sur l'orbitale non liante, tandis que dans $C_3H_5^-$ il y a deux électrons sur cette orbitale.

Cherchons maintenant les coefficients dans les expressions des fonctions d'onde. Pour les calculer, il faut recourir à l'équation de

normalisation. Elle est analogue à (III.88) et conduit à l'expression

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1, \qquad \text{(III.93)}$$

qui est analogue à (III.89).

Pour l'orbitale non liante $x = 0$. En portant cette valeur dans le système d'équations séculaires et en tenant compte de (III.93), on obtient

$$c_1 = 1/\sqrt{2}; \quad c_2 = 0; \quad c_3 = -1/\sqrt{2}.$$

La fonction d'onde s'écrit sous la forme

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})\,\varphi_1 - (1/\sqrt{2})\,\varphi_3.$$

Comme on le voit, le nuage électronique de l'orbitale non liante se concentre autour des atomes terminaux 1 et 3, la fonction d'onde

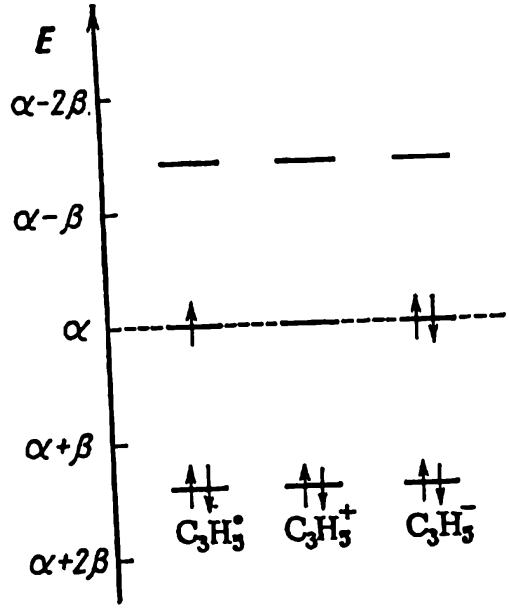


Fig. 93. Niveaux d'énergie des électrons π dans le radical C_3H_5 et dans les ions formés à partir de ce dernier

φ_2 étant absente dans l'expression de l'orbitale moléculaire. Aussi cet électron n'influe-t-il pas de façon sensible sur la solidité de la liaison.

Pour l'orbitale liante $x = -\sqrt{2}$. En se servant de cette valeur, on obtient par le même procédé

$$c_1 = c_3 = 1/2; \quad c_2 = 1/\sqrt{2}.$$

La fonction d'onde se définit par l'expression

$$\psi_2 = (1/2)\,\varphi_1 + (1/\sqrt{2})\,\varphi_2 + (1/2)\,\varphi_3.$$

En posant $x = \sqrt{2}$, on obtient la fonction d'onde de l'orbitale antiliante :

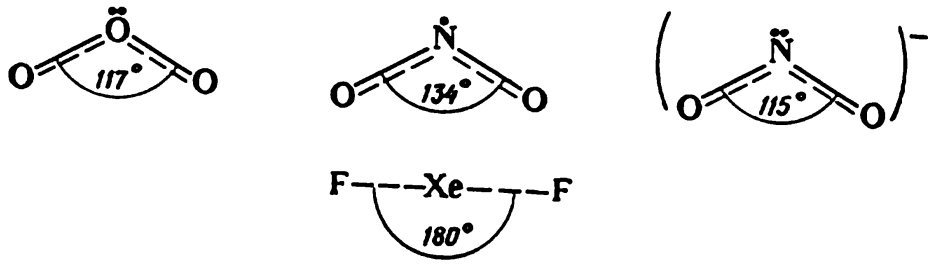
$$\psi_3 = (1/2)\,\varphi_1 - (1/\sqrt{2})\,\varphi_2 + (1/2)\,\varphi_3.$$

Les exemples envisagés permettent de se faire une idée de la méthode de Hückel. Le mode de calcul est banal. En résolvant le déterminant caractéristique, on obtient la valeur du paramètre x; de là on tire l'expression de l'énergie et les valeurs des coefficients dans les équations des fonctions d'onde. Ensuite on place les électrons π non localisés sur les orbitales à énergie la plus basse.

La plus grande puissance de x dans l'équation obtenue par explicitation du déterminant caractéristique est égale au nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule étudiée (pour l'éthylène on a obtenu une équation du second degré et pour l'allyle, une équation du troisième degré). Aussi dans les calculs des molécules polyatomiques faut-il résoudre des équations algébriques de degrés élevés. Il existe différents procédés mathématiques permettant de trouver les racines de ces équations avec un haut degré de précision. L'appareil mathématique analysé montre qu'avec n orbitales atomiques on obtient toujours n orbitales moléculaires.

Les difficultés de calcul associées à la méthode OM sont beaucoup moindres que celles rencontrées dans la méthode LV. Si dans l'étude des liaisons π non localisées à l'aide de la méthode OM le degré de l'équation algébrique obtenue est égal au nombre d'atomes engagés dans la molécule, dans la méthode LV il est égal au nombre de configurations utilisées. On a vu que le nombre de schémas valenciels même pour des molécules pas trop complexes est quelquefois très grand.

Le calcul donné pour l'allyle est également applicable aux études approchées de particules triatomiques composées d'atomes identiques ou se différenciant très peu : O_2, NO_2, NO_2^-, XeF_2. Leurs formules structurales sont :



On a représenté la liaison mobile par des traits. Pour les trois premières particules, c'est la liaison π, tandis que pour XeF_2, c'est la liaison σ.

On peut considérer que dans O_3, NO_2 et NO_2^- les liaisons σ sont établies par deux orbitales de l'atome central, qui sont voisines des hybrides en sp^2 ; la troisième des orbitales mises en jeu est occupée par un doublet non partagé (dans O_3 et NO_2^-) ou par un électron célibataire (dans NO_2). La présence d'un électron non apparié sur une

orbitale hybride pointant à partir du noyau conditionne la dimérisation facile de NO_2 avec formation de N_2O_4.

Les orbitales moléculaires π délocalisées se construisent sur trois orbitales *p*, une orbitale (restée non hybridée) de l'atome central et deux orbitales des atomes terminaux. Sur les OM-π se logent 4 électrons: deux de l'atome central et deux provenant chacun des atomes terminaux. Deux électrons se placent sur l'orbitale liante et deux sur l'orbitale non liante, l'orbitale antiliante restant inoccupée.

Dans XeF_2 les orbitales moléculaires se forment de même à partir d'orbitales *p* des atomes central et terminaux, mais le recouvrement

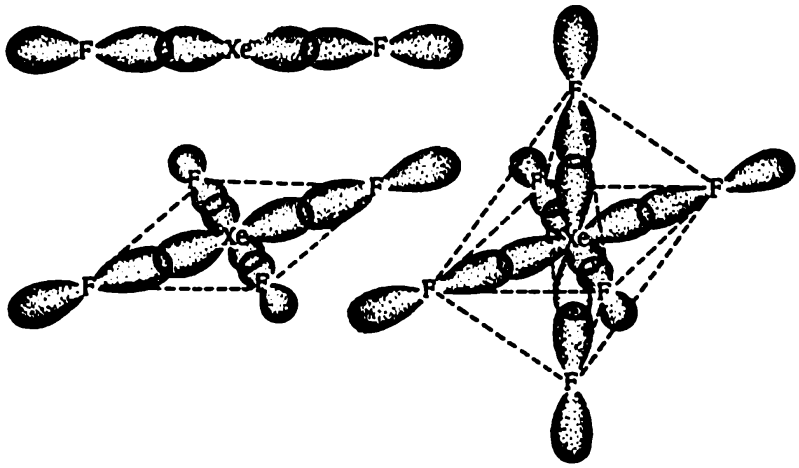


Fig. 94. Formation des orbitales moléculaires dans XeF_2, XeF_4 et XeF_6

est ici du type σ (fig. 94). Le système de trois orbitales σ délocalisées est également rempli de 4 électrons: deux sur l'orbitale liante et deux sur l'orbitale non liante.

La formation des molécules XeF_4 et XeF_6 peut être conditionnée par l'apparition de liaisons tricentriques, analogues aux liaisons de XeF_2, dans XeF_4 s'établissant deux liaisons de ce genre et dans XeF_6 trois (v. fig. 94).

Signalons, sans faire de calculs, les résultats obtenus par la méthode de Hückel pour les hydrocarbures cycliques C_6H_6, C_5H_5 et C_7H_7. Le premier, le benzène, est tout à fait stable et existe sous forme de substance isolée, les deux autres sont instables, mais leurs dérivés contenant les ions $C_5H_5^-$ et $C_7H_7^+$ sont stables, par exemple $K^+ (C_5H_5)^-$, $(C_7H_7)^+ Br^-$. Le cation $C_7H_7^+$ (tropylium) existe en solution.

La figure 95 donne les diagrammes énergétiques des orbitales π délocalisées pour les particules mentionnées. Le nombre d'OM délocalisées est, comme toujours, égal à celui d'OA engagées dans leur construction, c'est-à-dire au nombre d'atomes de carbone. On voit que pour C_6H_6 tous les électrons sont logés sur les OM liantes;

C_7H_7 a un électron sur l'orbitale moléculaire antiliante, il le cède aisément en devenant $C_7H_7^+$; par contre, C_5H_5 peut accepter un électron sur l'orbitale moléculaire liante, aussi se transforme-t-il facilement en $C_5H_5^-$.

Examinons le calcul des charges électroniques π, des ordres de liaison et de la valence libre.

La charge électronique q engendrée par l'électron sur l'atome étudié r, se définit par le carré du coefficient c_r associé à l'orbitale

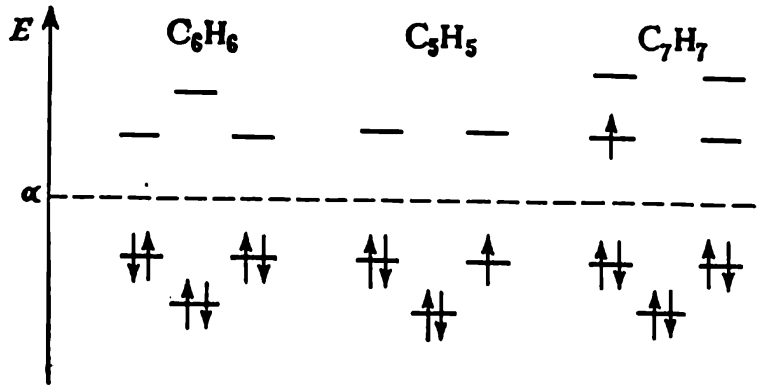


Fig. 95. Niveaux d'énergie des électrons π dans les molécules cycliques (schéma)

de l'atome r et entrant dans l'expression de la fonction d'onde moléculaire. La charge électronique totale est prise comme la somme des charges engendrées par chaque électron, ce qui s'exprime par l'égalité

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2, \qquad \text{(III.94)}$$

où q_r est la charge électronique sur l'atome r;

c_{jr} le coefficient associé à la fonction d'onde de l'atome r dans l'expression de la j-ème OM que garnissent n électrons.

C'est ainsi que dans l'éthylène pour l'atome 1

$$q_1 = 2\,(1/\sqrt{2})^2 = 1.$$

La même valeur de q est obtenue pour l'atome 2. Dans l'allyle

$$q_1 = q_3 = 2\,(1/2)^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 1, \quad q_2 = 2\,(1/\sqrt{2})^2 = 1.$$

Dans ce cas les charges électroniques sur tous les atomes sont de même égales à 1.

Dans les particules C_2H_4 et C_3H_5 étudiées chacun des atomes de carbone fournit un électron p à la formation de la liaison π. Donc, la charge effective de l'atome de carbone δ s'exprimera par la relation

$$\delta = 1 - q. \qquad \text{(III.95)}$$

Puisque dans C_2H_4 et C_3H_5 pour tous les atomes de carbone q est égal à 1, δ sur ces atomes est nulle ($\delta = 0$).

Une situation originale se crée pour les particules chargées $C_3H_5^+$ et $C_3H_5^-$. Avec la perte ou l'absorption d'électrons par C_3H_5 il se produit soit une libération soit une occupation de l'orbitale non liante ψ_1 pour laquelle $c_2 = 0$. Aussi la charge de la particule [calculée d'après l'équation (III.94)] se concentre-t-elle sur les atomes terminaux 1 et 3 où pour $C_3H_5^+$ $\delta = +0{,}5$ et pour $C_3H_5^-$ $\delta = -0{,}5$.

La molécule O_3 dans laquelle sur les orbitales moléculaires π il y a 4 électrons est analogue à $C_3H_5^-$. Selon le calcul (dans l'approximation de Hückel) les atomes d'oxygène terminaux dans O_3 portent la charge effective égale à $-0{,}5$. Puisque la molécule O_3 est déformée (à cause du doublet d'électrons non partagé de l'atome central), la présence de charges à ses extrémités la rend polaire (v. *Tableau 14*) bien qu'elle soit composée d'atomes identiques. De nombreuses propriétés de l'ozone tiennent à la polarité des molécules, en particulier, c'est le cas des températures de congélation et d'ébullition plus élevées que celles de l'oxygène, ainsi que de la solubilité mutuelle limitée de O_2 et O_3 liquides aux basses températures.

De façon analogue, la méthode de Hückel établit que dans XeF_2 pour les atomes de fluor $\delta = -0{,}5$. Ce calcul ne tient évidemment pas compte de l'attraction d'électrons par les atomes de fluor plus électronégatifs. La prise en compte de ce facteur donne $\delta_F \approx -0{,}7$. La molécule XeF_2 est linéaire et la polarité des liaisons n'implique pas la polarité de la molécule dans son ensemble, néanmoins, la présence d'importantes charges sur les atomes de fluor se répercute sur les propriétés de XeF_2. Le réseau cristallin de ce composé est assez stable (la chaleur de sublimation vaut 12,3 kcal/mole) et est construit de façon analogue aux réseaux ioniques: les molécules XeF_2 s'associent de manière que les atomes de xénon soient entourés d'atomes de fluor.

L'ordre de liaison p est fonction de la contribution d'atomes adjacents (désignons-les par r et s) au recouvrement des orbitales. On le détermine en prenant le produit des coefficients associés aux fonctions d'onde atomiques correspondantes. On prend la somme de ces grandeurs pour tous les électrons

$$p_{rs} = \sum n_j c_{jr} c_{js}. \qquad \text{(III.96)}$$

C'est ainsi que pour l'éthylène et l'allyle on obtient respectivement

$$p_{12} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 1 \quad \text{et}$$

$$p_{12} = p_{23} = 2\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{,}707\,.$$

L'électron placé sur l'orbitale non liante n'apporte aucune contribution à l'ordre de liaison, car dans ce cas $c_2 = 0$.

Le calcul indiqué fournit l'ordre de la liaison π, pour trouver l'ordre total de liaison il faut ajouter une unité représentant l'ordre

de la liaison σ. Donc, les ordres de liaison dans l'éthylène et dans l'allyle seront

$$CH_2 \overset{2,00}{\text{———}} CH_2 \qquad CH_2 \overset{1,707}{\text{———}} CH \overset{1,707}{\text{———}} CH_2$$

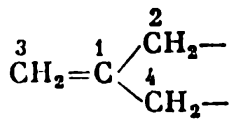
La valence libre F se détermine d'après les relations

$$F = N_{max} - N_r \quad \text{et} \quad N_r = \sum p_{rs}, \tag{III.97}$$

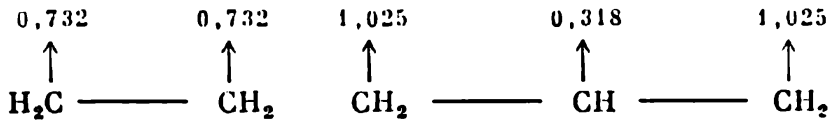
où N_r est la somme des ordres de toutes les liaisons π dans l'établissement desquelles est engagé l'atome r;

N_{max} la valeur maximale de l'ordre de liaison que peut prendre l'atome de carbone.

Cette valeur est notée pour le radical triméthylène méthane



Dans cette particule l'ordre total de la liaison π de l'atome C_1 est égal à $\sqrt{3} = 1,732$, la valeur maximale possible de N. En utilisant la relation (III.97) et les valeurs obtenues précédemment des ordres des liaisons π, on obtient les valences libres pour l'éthylène et pour l'allyle :



CHAPITRE 5

LIAISON IONIQUE

1. Energie de la liaison ionique. Le chimiste se heurte aux molécules ioniques beaucoup moins souvent qu'aux particules dont les atomes sont associés par des liaisons covalentes. Comme on le verra plus loin, dans les cristaux ioniques il n'y a pas de molécules isolées. Dans la plupart de solutions de composés ioniques on ne rencontre également pas de molécules ioniques puisque avec la dissolution dans des solvants polaires (eau, alcools, etc.) les combinaisons ioniques se dissocient complètement, tandis que dans les solvants non polaires (CCl_4, C_6H_6, etc.) elles ne se dissolvent généralement pas.

Les molécules ioniques peuvent être détectées dans des vapeurs de composés ioniques. L'évaporation de ces derniers exige, comme on le sait, un échauffement à de hautes températures. Il faut remarquer que dans les vapeurs de composés ioniques on rencontre non seulement des molécules mais aussi d'autres particules, en particulier des associés de plusieurs molécules, de même que des ions simples et complexes. C'est ainsi que dans la vapeur de chlorure de sodium outre la molécule NaCl on trouve les associés $(NaCl)_2$ et $(NaCl)_3$ et les ions Na_2Cl^+ et $NaCl_2^-$.

Puisque l'attraction des ions est décrite par la loi de Coulomb, il est relativement aisé de calculer l'énergie de liaison pour les molécules ioniques. Si l'on assimile les ions à des sphères indéformables de charge e, la force d'attraction entre les sphères s'exprimera par l'équation de la loi de Coulomb:

$$f_{att} = e^2/r^2, \qquad \text{(III.98)}$$

où r est la distance séparant les centres des ions.

L'énergie d'attraction U_{att} en vertu de (I.19) sera donnée par la relation

$$U_{att} = -(e^2/r), \qquad \text{(III.99)}$$

A la fonction $U_{att} = f(r)$ répond la courbe en pointillé inférieure de la figure 96.

A des distances très petites on voit apparaître également des forces de répulsion dues à l'interaction d'enveloppes électroniques.

En 1918, Born et Landé montrèrent qu'en première approximation, l'énergie de répulsion peut être considérée comme étant inversement proportionnelle à la distance entre les ions à la puissance n:

$$U_{\text{rép}} = \beta/r^n. \qquad \text{(III.100)}$$

La fonction $U_{\text{rép}} = f(r)$ est représentée par la courbe en pointillé supérieure de la figure 96. La quantité n a reçu la dénomination de *coefficient de répulsion de Born*. Elle est sensiblement plus grande que l'unité, car les forces de répulsion diminuent rapidement avec la distance. Le coefficient n est fonction de la nature de l'ion et pour

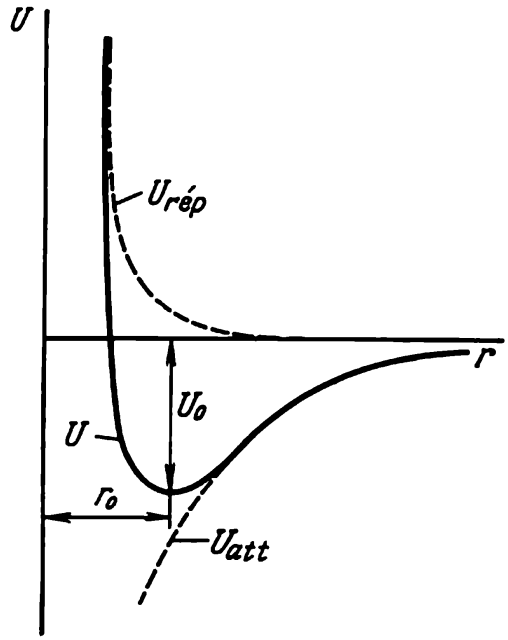


Fig. 96. Courbes d'énergie potentielle pour une molécule ionique

les ions à configuration de He, Ne, Ar, Kr et Xe il vaut respectivement 5, 7, 9, 10 et 12. On peut le déterminer en partant de la compressibilité des cristaux et en s'appuyant sur les propriétés optiques des substances. De (III.100), compte tenu de ce que la force est la dérivée première de l'énergie par rapport à la distance, il vient

$$f_{\text{rép}} = dU_{\text{rép}}/dr = -(nB/r^{n+1}). \qquad \text{(III.101)}$$

Avec la variation de r f_{att} et $f_{\text{rép}}$ varient également. A la distance d'équilibre r_0 entre les ions, ces forces sont égales. Donc, en accord avec (III.98) et (III.101), on obtient $e^2/r_0^2 = nB/r_0^{n+1}$, soit

$$B = e^2 r_0^{n-1}/n. \qquad \text{(III.102)}$$

En cumulant (III.102) et (III.100) pour $r = r_0$, il vient

$$U_{\text{rép}} = e^2/r_0 n. \qquad \text{(III.103)}$$

On arrive donc à éliminer la grandeur B de l'équation (III.100).

Comme l'énergie d'interaction $U = U_{att} + U_{rép}$, pour $r = r_0$ on obtient en conformité avec (III.99) et (III.103) l'équation

$$U_0 = -(e^2/r_0)[1 - (1/n)], \qquad \text{(III.104)}$$

exprimant l'énergie d'interaction entre deux ions situés à la distance r_0 ; elle est connue sous le nom d'*équation de Born*. La courbe représentative de la fonction $U = f(r)$ est également donnée sur la figure 96. Son minimum correspond à la distance d'équilibre r_0 et à l'énergie de l'état d'équilibre U_0. L'allure de cette courbe montre que l'équation (III.104) pourrait être obtenue à partir de la condition du minimum de l'énergie potentielle

$$(dU/dr)_{r=r_0} = 0.$$

Les courbes de potentiel pour les ions tendent de façon relativement lente vers zéro, l'action de l'attraction électrostatique s'étendant beaucoup plus loin que l'action de la liaison covalente.

Pour les molécules composées de deux ions polyvalents, l'équation (III.104) prend la forme

$$U_0 = -(z_1 z_2 e^2/r_0)[1 - (1/n)], \qquad \text{(III.105)}$$

où z_1 et z_2 sont les charges ioniques.

L'équation (III.105) est utilisée beaucoup plus rarement que l'équation (III.104), car presque toujours la liaison dans ces molécules n'est pas ionique ; on peut donc considérer l'équation (III.105) comme une grossière approximation.

Il faut prendre en considération deux circonstances associées à la nature de l'équation (III.104) : 1° la valeur de U_0 est peu sensible aux variations de n ; c'est ainsi qu'en posant $n = 11$ au lieu de $n = 9$, on ne modifierait la valeur de U_0 que de ~ 2 % $\left(\frac{10}{11} - \frac{8}{9} = \frac{2}{99}\right)$; 2° l'approximation (III.100) ne se répercute presque pas sur les résultats, car l'énergie de répulsion constitue ~ 10% de U_0.

Au processus de formation de la molécule ionique à partir des atomes d'éléments monovalents, que l'on peut exprimer par l'équation générale du type $A + B = A^+B^-$, correspond la relation

$$-E_{AB} = (e^2/r_0)[1 - (1/n)] + E_B - I_A, \qquad \text{(III.106)}$$

où E_{AB} est l'énergie de formation de la molécule gazeuse AB à partir d'atomes de gaz libres, qui est égale en valeur à l'énergie de liaison ;

I_A l'énergie d'ionisation de l'atome A ;

E_B l'affinité électronique de l'atome B.

Profitons de l'équation (III.106) pour l'appréciation de la quantité E_{AB} sur l'exemple de la molécule gazeuse KCl ($r_0 = 2{,}67$ Å, $E_{Cl} =$

$= 3{,}61$ eV, $I_K = 4{,}34$ eV). Posons $n = 9$, il vient alors *

$$E_{KCl} = \frac{(4{,}80\cdot10^{-10})^2}{2{,}67\cdot10^{-8}\cdot1{,}60\cdot10^{-12}}\left(1-\frac{1}{9}\right)+$$
$$+3{,}61-4{,}34=4{,}79+3{,}61-4{,}34=$$
$$=4{,}06\ \text{eV}=93{,}6\ \text{kcal/mole}.$$

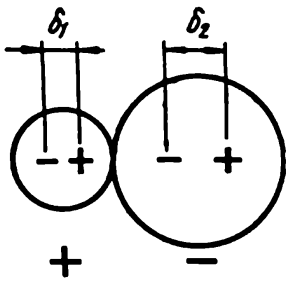


Fig. 97. Polarisation mutuelle des ions

La quantité obtenue est voisine de la valeur expérimentale de l'énergie de liaison dans la molécule KCl (101,0 kcal/mole).

Il est nécessaire de souligner que même pour les atomes de métaux alcalins et les halogènes dont la transformation en cation (A^+) ou anion (B^-) est associée à la perte ou l'acquisition d'un seul électron, on ne peut parler de l'établissement d'une liaison ionique idéale (à 100 %). En effet, en raison de la nature ondulatoire des électrons, la probabilité de présence de l'électron près de l'atome A dans la molécule AB est minime, mais n'est pas nulle, c'est-à-dire que dans le cas considéré la séparation complète des charges est impossible (ce qui est propre aux ions libres A^+ et B^-). On peut le confirmer par l'exemple suivant : si la molécule KCl à l'état gazeux conservait les propriétés propres aux ions libres K^+ et Cl^-, à la distance interatomique 2,67 Å correspondrait alors $\mu_{KCl} = 12{,}8$ D ; or, en réalité $\mu_{KCl} = 11{,}05$ D.

2. Polarisation des ions. Dans tout composé on peut interpréter l'écart de la liaison purement ionique en partant d'autres principes : considérer que les ions engagés dans la molécule agissent l'un sur l'autre. Cet effet n'a pas été pris en compte quand on avait déduit l'équation (III.106). C'est l'une des raisons de sa divergence avec l'expérience.

L'influence qu'exercent l'un sur l'autre des ions de charge opposée et situés très près l'un de l'autre conditionne leur *polarisation mutuelle*. Avec le rapprochement des ions il se produit un déplacement d'électrons par rapport au noyau et un moment dipolaire induit μ_{ind} est engendré (fig. 97). L'écart de l'équation (III.106) est d'autant plus grand que les ions sont fortement polarisés. Puisque ce processus a pour effet le renforcement de la liaison entre les ions, le calcul effectué sur la base de (III.106) aboutit à des résultats minimisés.

Pour apprécier la valeur du coefficient de polarisabilité α, il faut prendre en compte que α se mesure en unités de longueur au cube. En effet, le moment dipolaire induit se définit comme le produit de la charge par la longueur du dipôle, mais en même temps on

* Pour convertir les ergs en électrons-volts, on a introduit dans le dénominateur la quantité $1{,}60\cdot10^{-12}$.

l'exprime par le produit αE, où l'intensité du champ E, en conformité avec la loi de Coulomb, est égale à $(F/e) = e/r^2$. D'où il s'ensuit que la polarisabilité possède la dimension indiquée plus haut, c'est-à-dire qu'elle est la mesure de l'espace occupé par les particules. On peut adopter en première approximation que

$$\alpha \approx r^3, \qquad \text{(III.107)}$$

c'est-à-dire que $\alpha \approx 10^{-24}$ cm^3. Ceci est confirmé par les données du *Tableau 17*.

Le processus de polarisation est double : il comprend la *polarisabilité* des ions et leur *action polarisante*.

La polarisabilité des ions dépend du type de leur configuration électronique, de leurs charge et dimensions. Etant donné que la couche la moins liée au noyau est la couche électronique périphérique, on peut, à des fins de simplification en première approximation, considérer que la polarisation de l'ion est conditionnée seulement par la déformation de cette couche, c'est-à-dire par le déplacement des couches électroniques externes de deux ions par rapport à leurs noyaux. Lorsque les charges sont identiques et les rayons proches, la polarisation est minimale pour des ions à configuration des gaz rares et maximale pour les ions à 18 électrons périphériques. La valeur de α est intermédiaire pour les ions d'éléments de transition à sous-couche *d* insaturée. La grande polarisabilité des ions des gaz non rares s'explique par le nombre élevé de leurs électrons externes.

Dans les sous-groupes (configuration électronique identique et ions de même charge) la polarisabilité croît (v. *Tableau 17*). La raison en est dans ce que l'accroissement du nombre de couches électroniques des ions analogues implique en même temps un éloignement de la couche électronique externe du noyau et, partant, un renforcement de l'effet d'écran des couches électroniques internes, ce qui aboutit à l'intensification de la déformation des ions.

Si un élément donné forme des ions de charge variable, sa polarisabilité sera d'autant plus faible que sa charge est plus grande, car l'accroissement de cette dernière entraîne une diminution du rayon ionique et conduit au renforcement de la liaison des électrons avec le noyau.

Tableau 17

Polarisabilité α (Å^3) et cubes des rayons r^3 (Å^3) de quelques ions

Ion	α	r^3	Ion	α	r^3	Ion	α	r^3	Ion	α	r^3
Li^+	0,029	0,32	Be^{2+}	0,008	0,043	F^-	0,96	2,35	O^{2-}	2,74	2,30
Na^+	0,187	0,92	Mg^{2+}	0,103	0,29	Cl^-	3,57	5,92	S^{2-}	8,94	5,3
K^+	0,888	2,35	Ca^{2+}	0,552	0,97	Br^-	4,99	7,5	Se^{2-}	11,4	7,0
Rb^+	1,49	3,18	Sr^{2+}	1,02	1,40	I^-	7,57	10,6	Te^{2-}	16,1	9,4
Cs^+	2,57	4,67	Ba^{2+}	1,86	2,40						

Dans la suite d'ions isoélectroniques à configuration des gaz rares la polarisabilité s'accroît avec la diminution de la charge positive (par exemple dans la suite Mg^{+2}-Na^{+}-Ne^{0}-F^{-}-O^{-2}, v. *Tableau 17*). Dans de telles suites le nombre de couches électroniques est le même et l'accroissement de la polarisabilité trouve sa raison dans la diminution de la charge nucléaire.

L'action polarisante des ions est également fonction de leur type, ainsi que de la charge et du rayon. Elle est d'autant plus grande que la charge est plus importante, le rayon plus petit et l'enveloppe électronique plus stable. L'action polarisante maximale est exercée par les ions qui eux-mêmes se polarisent faiblement. Aussi si un élément donné produit-il des ions de charge variable, leur force polarisante s'accroît alors fortement avec la charge, vu que simultanément à l'augmentation de la charge leurs rayons diminuent. Par contre, les ions polyatomiques de grandes dimensions (ions complexes) se déforment fortement et exercent d'habitude une faible action polarisante.

Il est nécessaire d'attacher de l'importance à l'intensité de l'action polarisante des ions. Profitant de la loi de Coulomb, apprécions l'intensité du champ électrique à la distance $r = 10^{-7}$ cm (10 Å) de l'ion

$$e/r^2 = (4{,}80 \cdot 10^{-10})/(10^{-7} \cdot 10^{-7}) = 4{,}80 \cdot 10^4 \text{ u.é.s./cm}^2$$

ou

$$4{,}80 \cdot 10^4 \cdot 300 = 14{,}6 \cdot 10^6 \text{ V/cm},$$

c'est une quantité énorme.

Aux lois ainsi exposées de la variation de polarisabilité on peut donner un aspect quantitatif en recourant à la méthode de calcul comparatif. La figure 98 l'explicite sur quelques exemples. Sur la figure 98, *a* les valeurs de α sont confrontées pour des séries d'atomes de gaz rares et de cations à une charge du sous-groupe du lithium qui leur sont isoélectroniques ; sur la figure 98, *b* on compare la polarisabilité de paires de particules construites sur un autre principe. Ces exemples d'application de la méthode de calcul comparatif sont un nouveau témoignage de la variation régulière des propriétés les plus diverses dans le tableau périodique des éléments de Mendéléïev.

Puisque les dimensions des anions sont grandes et leurs charges faibles, tandis que leur configuration électronique est en général celle des gaz rares, l'action polarisante de l'anion sur le cation est habituellement insignifiante; aussi peut-on souvent la négliger, c'est-à-dire admettre que la polarisation est de sens unique. Si, toutefois, le cation se déforme aisément, le dipôle qui y est engendré accentue son action polarisante sur l'anion ; ce dernier, à son tour, exerce une action complémentaire sur le cation, etc. Cela conduit à l'apparition d'un *effet de polarisation additionnel* qui est d'autant

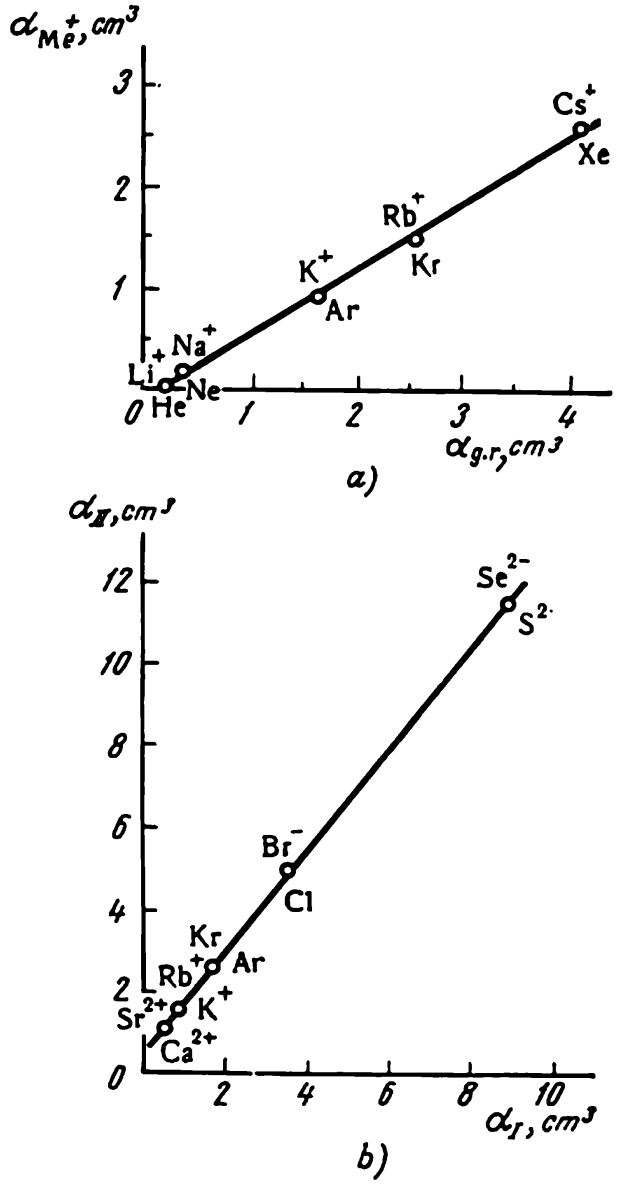


Fig. 98. Comparaison des polarisabilités:
a — d'atomes de gaz rares et d'ions de métaux alcalins; *b* — de deux séries d'ions isoélectroniques

plus grand que la polarisation du cation et de l'anion est importante.

L'effet de polarisation additionnel et, par suite, l'action polarisante intégrale sont particulièrement grands pour les cations à 18 électrons (par exemple pour Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) *.

* Outre l'interaction coulombienne et de polarisation, il faut tenir compte des *forces* dites *de dispersion*. On ne mentionnera ici a) que ces forces agissent également entre des ions de même charge et affaiblissent ainsi la répulsion coulombienne et b) qu'elles s'accroissent proportionnellement au produit des coefficients de polarisabilité α des particules en interaction (elles sont donc particulièrement importantes dans les cations à 18 électrons).

Le resserrement des ions impliqué par leur déformation conduit à ce que la longueur du dipôle s'avère inférieure à la distance internucléaire (c'est ainsi que la longueur du dipôle dans la molécule KCl est égale à 1,67 Å, tandis que la distance internucléaire est de 2,67 Å). Cette différence est particulièrement grande pour les composés hydrogénés. Si l'on néglige les dimensions de l'ion hydrogène, alors dans une liaison purement ionique la distance entre les noyaux d'hydrogène et d'halogène doit valoir r_{X^-}. Or, $d_{H-X} < r_{X^-}$ pour tous les X. C'est ainsi que $r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å, tandis que $d_{H-Cl} = 1{,}27$ Å. Cela signifie qu'à la différence des autres cations, le proton pénètre à l'intérieur de l'enveloppe électronique de l'anion. En pénétrant dans l'anion, le proton le soumet à une forte action polarisante, ce qui entraîne une grande diminution de la polarité des hydrures (devant les composés analogues d'autres cations). Quant à l'effet de polarisation, il aboutit à ce que le dipôle de HCl possède une longueur non pas de 1,27, mais seulement de 0,22 Å. Enfin, la pénétration du proton au sein de l'anion conditionne la diminution de la déformation de ce dernier.

La polarisation des ions, consistant en un déplacement plus ou moins grand d'électrons, joue un rôle très important, car en diminuant les distances interatomiques et, partant, en affaiblissant le moment dipolaire, elle transforme la liaison ionique en une liaison covalente polarisée. L'accroissement de la déformabilité de l'anion peut entraîner un transfert total de ses électrons au cation, c'est-à-dire qu'une liaison covalente s'établit; cette dernière se différencie de la liaison ionique par nombre de traits et, en particulier, par la directivité. Au contraire, plus la polarisation de l'ion est faible (de l'anion par exemple), plus le composé de l'atome concerné est proche du type ionique. Comme la polarisation augmente fortement avec l'accroissement de la charge ionique, il devient évident que parmi les composés du type $A^{2+}B^{2-}$ ou $A_2^+B^{2-}$ et, à plus forte raison, du type $A^{3+}B^{3-}$ (ou $A_3^+B^{3-}$) il ne peut exister de substances à liaison purement ionique (même à configuration des gaz rares).

Les notions de polarisation présentent aussi une importance parce qu'elles permettent d'apporter des corrections appropriées au schéma de Kossel et, partant, de mieux décrire les propriétés des composés les plus divers, ainsi que les particularités qui les caractérisent.

3. Influence de la polarisation sur les propriétés des substances. La polarisabilité et l'action polarisante permettent de comprendre de nombreuses propriétés de diverses substances.

La polarisation des ions au sein de la molécule ou, en s'exprimant différemment, la présence dans cette dernière d'une certaine part de liaison covalente renforcent sa solidité. A l'équation (III.106), permettant de calculer l'énergie de liaison, il faut dans ce cas additionner le terme E_p qui tient compte de la polarisation; (III.106)

prendra alors la forme

$$-E_{AB} = \frac{e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_p + E_B - I_A. \qquad \text{(III.108)}$$

Il ne faut pas toutefois penser que les molécules munies d'une part importante de liaison covalente sont toujours plus stables que les composés ioniques. Il est nécessaire de distinguer dans ce cas la *stabilité par rapport à la dissociation en ions* et la *stabilité par rapport à la décomposition en atomes.*

L'équation (III.108) exprime l'énergie de formation de la molécule à partir des atomes. Cette grandeur dépend fortement de l'énergie d'ionisation de l'atome I_A qui peut varier dans de larges limites. Il s'ensuit de l'équation (III.108) que l'accroissement de I_A entraîne la diminution de l'énergie de rupture de la liaison. L'énergie de dissociation de la molécule en ions est déterminée par les deux premiers termes de l'équation (III.108).

Ce qui précède peut être illustré par la confrontation de deux substances: $HgCl_2$ et $CaCl_2$. La molécule $HgCl_2$ contenant l'ion Hg^{2+} fortement polarisable se dissocie plus difficilement en ions que $CaCl_2$; la solution aqueuse à 0,1 N du sublimé corrosif ne se dissocie pratiquement pas, tandis que le chlorure de calcium y est complètement dissocié. Or, l'énergie d'ionisation de l'atome de mercure ($I_1 = 10{,}4$ eV, $I_2 = 18{,}7$ eV) est plus grande que celle de l'atome de calcium ($I_1 = 6{,}1$ eV, $I_2 = 11{,}9$ eV). Aussi la molécule $HgCl_2$ est-elle beaucoup moins stable, sous le rapport de la décomposition en atomes, que la molécule $CaCl_2$.

La polarisation a pour conséquence une diminution de la distance entre les ions et un accroissement de l'énergie de liaison entre ces derniers. Ainsi, par exemple, quoique r_{Ag^+} soit des mêmes dimensions que r_{Na^+} et r_{K^+}, l'action polarisante de Ag^+ est beaucoup plus grande que celle de Na^+ et K^+. C'est une des raisons de la moins bonne dissolution dans l'eau de AgCl comparée à celle de NaCl et KCl. Dans une série de combinaisons de Ag^+ avec des anions analogues (par exemple avec Cl^-, Br^- et I^-) le degré de dissociation dans les solutions diminue, en général, par suite de l'accroissement de la polarisabilité des anions.

La polarisation mutuelle des ions favorise la décomposition des cristaux, c'est-à-dire abaisse la température de fusion et cela d'autant plus fort qu'est importante la déformation du réseau cristallin due à la polarisation. C'est ainsi que bien que RbF et TlF possèdent des cations aux rayons identiques, l'ion Tl^+ étant plus polarisable exerce sur l'ion F^- une action polarisante beaucoup plus forte que l'ion Rb^+. Cela se répercute, en particulier, sur les températures de fusion des sels mentionnés: $(t_{fus})_{RbF} = 780$, tandis que $(t_{fus})_{TlF} = 327$ °C.

La présence de maximums sur les courbes de variation de la température de fusion avec la masse moléculaire des halogénures de métaux alcalins devient compréhensible si l'on tient compte de l'affaiblissement de l'action polarisante des cations dans la suite Li^+-Na^+-K^+-Rb^+-Cs^+ et de l'accroissement de la polarisabilité dans la suite F^--Cl^--Br^--I^-.

L'élévation de la température contribue habituellement à la polarisation. L'échauffement en accentuant l'amplitude d'oscillation des ions et en rapprochant ainsi ces derniers les uns des autres, peut aboutir au resserrement des ions, autrement dit, au réarrangement de la structure de la substance. Il se produit alors une transformation polymorphe. Il n'est pas également exclu que l'échauffement puisse provoquer un déplacement total de l'électron (ou des électrons) de l'anion vers le cation. Il en résultera une dissociation thermique de la substance. Plus la polarisation (action polarisante) est forte, plus la température de dissociation est basse. Ainsi, par exemple, t_{diss} décroît pour un cation donné de MeCl à MeI et pour un anion donné de NaX à LiX. Autre exemple : si la décomposition de CaI_2 nécessite de hautes températures, la réaction

$$AuI_3 = AuI + I_2$$

s'effectue à de basses températures. A des températures encore plus basses doit se réaliser la dissociation de CuI_2, c'est pourquoi ce corps n'existe pas dans les conditions habituelles.

L'abaissement de la température de décomposition associé à l'accroissement de la force de polarisation peut aussi être illustré sur des exemples plus complexes où le mécanisme de dissociation thermique est différent. De fait, $CdCO_3$ ($r_{Cd^{2+}} = 0{,}97$ Å) se décompose à 360 °C, tandis que $CaCO_3$ ($r_{Ca^{2+}} = 0{,}99$ Å) se désagrège à 850 °C. Dans ce cas la réaction se déroule suivant l'équation

$$MeCO_3 = MeO + CO_2$$

car un des atomes d'oxygène est polarisé non seulement par le carbone mais également par un métal (*polarisation à sens opposé*). La différence entre la polarisation des liaisons Me—O et O—C diminue avec la température et aboutit, en fin de compte, à une dissociation. Cette polarisation à sens opposé dans une suite d'ions de même type (par exemple Ca^{2+}-Sr^{2+}-Ba^{2+}) s'affaiblit, d'où une élévation de la température de dissociation des carbonates correspondants. La polarisation à sens opposé peut être si importante que le composé ne devient stable qu'à des températures très basses.

Il est fort bien connu des chimistes que les acides oxygénés libres sont, en règle générale, moins stables que la plupart de leurs sels. En guise d'exemples citons H_2CO_3 et H_2SO_3. La raison en est, d'abord, dans la très forte action polarisante de H^+ et, ensuite, dans le caractère différent de la polarisation à sens opposé. Le proton en péné-

trant dans l'anion oxygène abaisse sa charge et diminue sa déformabilité. Aussi HCO_3^- et $H_2SO_3^-$ sont-ils moins stables que CO_3^{-2} et SO_3^{2-} respectivement. Le second proton rend la particule encore moins stable et, par suite, H_2CO_3 comme H_2SO_3 perdent facilement leur eau. Ce phénomène est également responsable de ce que les acides oxygénés sont des oxydants bien plus puissants que leurs sels.

La déformabilité de l'enveloppe électronique se répercute également sur les propriétés optiques des substances. L'absorption de divers rayons est en rapport avec l'excitation des électrons périphériques. Les transitions électroniques correspondent à des énergies d'autant plus faibles que la particule est plus polarisable. Si cette dernière est stable, son excitation exige de grandes énergies ; il leur correspond des rayons ultraviolets. Si l'atome (l'ion) se polarise aisément, on arrive à l'exciter en dépensant peu d'énergie ; on est alors dans le domaine visible du spectre. La substance se trouve ainsi colorée. Aussi, à côté de substances dont la couleur est conditionnée par celle de l'ion (ou les ions) qu'elles contiennent, existe-il des composés colorés renfermant des ions incolores ; dans ce cas la couleur du composé est due à l'action interionique. Plus la polarisation et l'action polarisante des ions sont grandes, plus on est fondé à s'attendre à l'apparition de la coloration. Il est évident qu'avec le renforcement de ces effets la coloration doit s'accentuer. De nombreux exemples peuvent confirmer ces conclusions. Limitons-nous à quelques-uns en laissant au lecteur la faculté d'interpréter lui-même chacun d'eux. PbI_2 est coloré, CaI_2 est par contre incolore ; parmi les sulfures de métaux on rencontre beaucoup plus de composés colorés que parmi les oxydes ; dans la série $NiCl_2$-$NiBr_2$-NiI_2 la coloration s'accentue ; si le bromure d'un élément donné n'est pas coloré, il est peu probable que son chlorure le soit. On peut citer une suite de substances acquérant la coloration une fois chauffées.

4. Liaison polarisée et électronégativité. Les liaisons dans les molécules A_2 et B_2 renfermant des atomes identiques, sont covalentes. Si la liaison dans la molécule AB était également covalente, on aurait, d'après l'hypothèse de Pauling, l'égalité suivante :

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \qquad \text{(III.109)}$$

où E est l'énergie des liaisons correspondantes, autrement dit dans l'expression

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \qquad \text{(III.110)}$$

ΔE serait nulle (le remplacement de la moyenne arithmétique par la moyenne géométrique aboutit à ce que dans tous les cas ΔE sont des quantités positives). L'énergie de la liaison dissymétrique calculée d'après l'équation (III.109) est toujours inférieure à celle de l'expérience. Cela est dû au fait que la liaison covalente entre des

atomes différents est toujours dans une certaine mesure polarisée. D'après l'écart de la quantité ΔE de la valeur nulle on peut juger du degré de polarité de la liaison covalente et, partant, de l'aptitude des atomes d'attirer vers eux les électrons (la nature de la variation de ΔE et du moment dipolaire est la même, or, ce dernier croît avec l'élévation du degré de polarité de la liaison).

La quantité ΔE est fonction de la différence d'électronégativité x des éléments. Pauling constata que cette dépendance peut être exprimée par la relation approchée

$$\Delta E = \text{const}\,(x_B - x_A)^2. \qquad \text{(III.111)}$$

Dans le système de Pauling les électronégativités sont choisies de manière à exprimer ΔE en électrons-volts (const = 1); l'électronégativité du fluor est prise égale à 4,0. (S'il est nécessaire d'obtenir

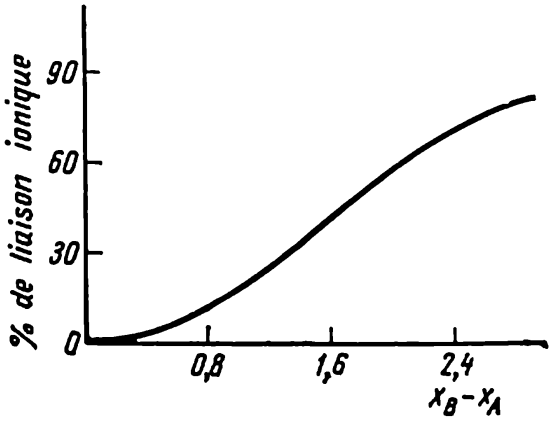


Fig. 99. Variation du taux ionique de la liaison avec la différence d'électronégativité (selon Pauling)

ΔE en kilocalories, la grandeur const est prise égale à 23,06.) L'association des équations (III.110) et (III.111) permet de calculer la grandeur E_{A-B}.

Pour $x_A = x_B$ la liaison est covalente et $\Delta E = 0$, pour $x_A \neq x_B$ la liaison est polarisée. Plus x_A et x_B diffèrent l'une de l'autre, plus la liaison est polarisée; si $x_A \ll x_B$, la liaison peut être considérée comme ionique. Donc, avec l'accroissement de la différence d'électronégativité, on voit augmenter le taux ionique de la liaison. On a représenté de façon approchée sur la figure 99 la variation du taux ionique de la liaison avec la différence d'électronégativité des éléments. Il s'ensuit de la figure 99 que seulement pour les fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux, pour lesquels $x_A - x_B = 2{,}8 \div 3{,}3$, la liaison peut être considérée comme proche de la liaison ionique.

Soulignons encore une fois le caractère approché de la notion d'électronégativité et, en particulier, l'imprécision de principe de l'équation (III.111). C'est qu'avec la formation de la molécule AB la quantité d'électrons liants et antiliants peut varier. Donc, le lien de l'énergie d'interaction avec le caractère partiellement ionique de la liaison n'est pas toujours justifié. Le calcul de l'électronégativité dans l'échelle de Pauling peut aboutir à des divergences importantes entre les valeurs théoriques et expérimentales des énergies de liaison (surtout au cas d'une grande différence entre les valeurs de x_A et de x_B), toutefois, ce calcul est commode pour des estimations approchées et dans des buts de systématisation.

CHAPITRE 6

LIAISON CHIMIQUE DANS LES COMPOSÉS COMPLEXES

1. Composés complexes. Dans la structure des composés complexes il est loisible de distinguer la *sphère de coordination* (*interne*) constituée de la particule centrale, c'est-à-dire de l'*élément central* du complexe (l'ion ou l'atome), et de *ligands* qui l'entourent (molécules ou ions de signe opposé). Dans les formules des composés complexes la sphère de coordination est mise entre crochets. En guise d'exemples de ces substances citons: $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Le nombre de ligands se groupant autour de l'élément central du complexe est appelé *indice de coordination* ou *coordinence*. Les ions situés au-delà de la sphère de coordination constituent la *sphère externe* du complexe.

La sphère de coordination se conserve également dans les solutions de composés complexes; par exemple, les substances mentionnées plus haut se dissocient dans les solutions avec formation d'*ions complexes* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Les notions données ici sur la structure des composés complexes constituent le fondement de la *théorie de la coordination* des composés complexes formulée et mise au point en 1891-1893 par le chimiste suisse Alfred Werner. La théorie de la coordination, à l'exemple de la théorie de Boutlérov pour les substances organiques, avait permis d'établir la structure des complexes bien avant la mise en œuvre de méthodes physiques d'établissement de la structure qui ont confirmé complètement ses déductions.

De nombreux complexes peuvent être obtenus par combinaison de substances ordinaires, par exemple

$$CuCl_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]Cl_2, \quad AgI + KI = K[AgI_2]$$

Il existe également d'autres procédés de synthèse de composés complexes.

Le nombre de composés complexes connus est plus grand que celui de tous les autres substances inorganiques. Ils trouvent des applications dans des domaines les plus variés; leur rôle est important dans les phénomènes biologiques; il suffit de ne mentionner parmi les

composés complexes que deux substances sans lesquelles la vie des végétaux et des animaux supérieurs est impossible: l'hémoglobine (l'élément central est Fe^{2+}) et la chlorophylle (l'élément central est Mg^{2+}).

Parmi les composés complexes on compte des acides, des bases et des sels. Il y a également des substances ne se dissociant pas en ions, c'est-à-dire des *non-électrolytes*. Voici quelques exemples:

Acides	Bases	Sels	Non-électrolytes
$H[AuCl_4[$	$[Ag(NH_3)_2]OH$	$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
$H_2[SiF_6]$	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	$Na_3[AlF_6]$	$[Ni(CO)_4]$

La formation des complexes est particulièrement caractéristique des ions de métaux de transition, notamment un grand nombre de complexes sont connus pour les ions Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+}, Cr^{3+} ainsi que pour les ions du VIIIe groupe d'éléments du tableau périodique.

Le rôle de ligands dans les composés complexes est souvent rempli par des ions halogènes CN^{-}, NCS^{-}, NO_2^{-}, OH^{-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} ainsi que par des molécules neutres H_2O, NH_3, N_2H_4 (hydrazine), C_5H_5N (pyridine), $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ (éthylènediamine).

Pour certains ions centraux, par exemple dans tous les complexes de Cr^{3+} et de Pt^{4+}, l'indice de coordination demeure invariable et est égal à 6. Toutefois, pour la plupart des ions centraux il peut varier en fonction de la nature des ligands ainsi que des conditions de formation des complexes. Par exemple, dans les complexes de Ni^{2+} les indices de coordination peuvent valoir 4 et 6. Les indices de coordination les plus fréquents dans les complexes sont 6 et 4. On connaît très peu de complexes dont la coordinence est supérieure à 8.

Certains ligands sont faits de molécules comprenant plusieurs groupements par lesquels ils peuvent s'associer à l'ion central. Par exemple, dans la molécule $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ il y a deux groupements NH_2 qui s'associent facilement aux ions Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, etc. Chacun de ces ligands peut occuper dans les complexes la place de deux ligands habituels tels que les molécules NH_3 ou H_2O. La *capacité de coordination* de $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ est égale à 2. On connaît des ligands dont la capacité de coordination vaut 3, 4 et plus.

On distingue parmi les composés complexes: les *aquo-complexes* (ligands: molécules H_2O), par exemple $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$; les *ammoniacates* (ligands: molécules NH_3), par exemple $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$; les *composés hydroxy* (ligands: ions OH^{-}), par exemple $K_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$, et les *acido-complexes* (ligands: radicaux acides), par exemple $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$; on connaît également beaucoup de complexes du *type mixte*: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_4$.

Les noms de composés complexes sont formés de façon analogue à ceux des sels ordinaires (NaCl, chlorure de sodium, K_2SO_4, sulfate de potassium, etc.) avec la différence que ce sont les ligands et le nombre d'oxydation de l'ion central qui sont indiqués. Les molécules H_2O et NH_3 sont respectivement désignées par aquo et ammine. Voici quelques exemples servant d'illustration de cette nomenclature :

$K_2[PtCl_6]$ — hexachloroplatinate (IV) de potassium ; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — chlorure d'hexaquochrome (III) ; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — dichlorodiammineplatine (II) ; $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]ClO_4$ — perchlorate de chloronitrotétraamminecobalt (III) ; $K_2[Zn(OH)_4]$ — tétrahydroxyzincate de potassium (II).

2. Isomérie des composés complexes. Parmi les composés complexes comme parmi les molécules organiques, le phénomène d'isomérie a reçu une large extension. C'est l'étude de l'isomérie des complexes qui a permis pour la première fois d'établir leur structure spatiale.

Passons brièvement en revue les différents types d'isomérie des composés complexes.

L'*isomérie de valence* (*d'ionisation*) est due à la différente distribution des ions entre les sphères interne et externe du composé complexe, par exemple $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ et $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$; $[Co(en)_2(NO_2)Cl]Cl$ et $[Co(en)_2Cl_2]NO_2$. La molécule d'éthylènediamine $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ est notée en abrégé par en.

L'*isomérie de coordination* est propre aux composés dont le cation et l'anion sont complexes. Elle est conditionnée par une répartition différente des ligands entre les ions centraux. En guise d'exemples citons : $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ et $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ et $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

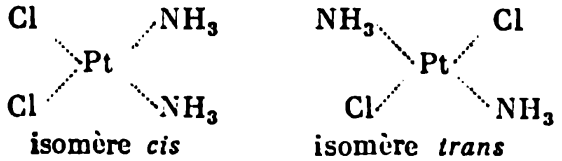
L'*isomérie des ligands* est possible au cas où les molécules ou les ions constituant les ligands prendraient plusieurs formes isomères. Ce type d'isomérie s'observe, par exemple, quand les ligands sont :

ou

$NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ et $CH_3—NH—CH_2—CH_2—NH—CH_3$

Comme les molécules organiques, les complexes possèdent des isoméries liées aux différentes dispositions spatiales des particules isomérie *cis-trans* et isomérie optique.

Pour les complexes à coordinence 4 l'isomérie *cis-trans* est possible au cas où quatre ligands seraient situés dans un même plan. Exemple :



isomère *cis* isomère *trans*

Avec une disposition tétraédrique des ligands, l'isomérie *cis-trans* est impossible.

En guise d'exemples d'isomères optiques citons les complexes du chrome (III) dans lesquels sont engagées deux molécules d'éthylènediamine. La coordinence de Cr^{+3} est 6 ; les ligands se placent aux sommets de l'octaèdre dont le centre est occupé par l'ion Cr^{3+}. La molécule d'éthylènediamine de forme courbe s'associe à l'ion chrome par deux groupements NH_2 (elle occupe, comme il a été mentionné, deux positions de coordination). En cas d'existence dans le complexe

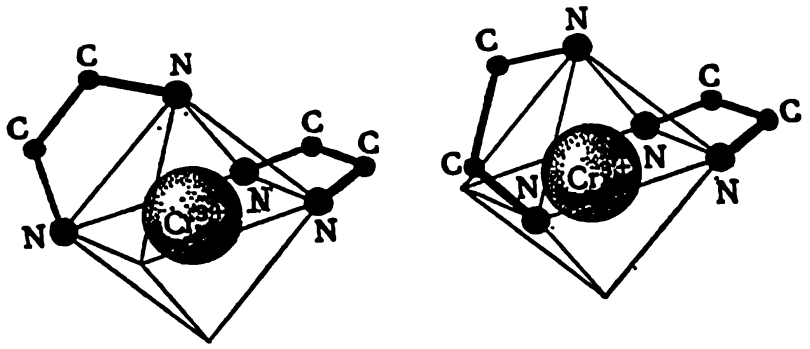


Fig. 100. Représentation schématique de la structure des isomères optiques des complexes de chrome et d'éthylènediamine. Les atomes d'hydrogène ne sont pas indiqués dans la molécule d'éthylènediamine

octaédrique de deux molécules d'éthylènediamine, deux variantes de structure représentées sur la figure 100 sont possibles. Ces formes sont l'une par rapport à l'autre comme l'objet et son image dans le miroir.

Comme les isomères optiques des composés organiques, ceux des complexes possèdent des propriétés chimiques et physiques absolument identiques. Ils ne se distinguent que par l'asymétrie des cristaux et la rotation du plan de polarisation de la lumière dans des sens différents.

L'existence de l'isomérie optique des complexes a été prédite par Werner qui s'est appuyé sur la théorie de la coordination. Il a également synthétisé de tels complexes.

3. Explication de la liaison chimique dans les complexes à l'aide des conceptions électrostatiques. La théorie expliquant la formation des complexes a commencé à se développer dans les années 1916-1922 avec les études de Walter Kossel. Elle s'est fondée sur des idées électrostatiques. Vraisemblablement, l'ion central attire aussi bien les ions de charge opposée que les molécules polaires. Mais d'un autre côté les particules entourant l'ion central se repoussent mutuellement, l'énergie de répulsion étant d'autant plus grande que le nombre de particules se groupant autour de l'ion central est important.

Si l'on admet, comme l'a fait Kossel, que l'interaction entre les particules dans les complexes est purement électrostatique et obéit à la loi de Coulomb, on peut alors calculer l'énergie de liaison des ligands avec l'ion central. Dans ces calculs l'ion central et les ligands sont assimilés à des sphères chargées indéformables. Le lecteur est en mesure d'effectuer ces calculs pour des ions $[HgI_4]^{2-}$ (structure tétraédrique), $[AlF_6]^{3-}$ (arrangement octaédrique des ligands), $[AgI_2]^-$ (structure linéaire) en se servant de valeurs appropriées des rayons ioniques.

Ces calculs fournissent un ordre de grandeur correct de l'énergie de liaison dans les complexes du type indiqué. Pour les complexes où le rôle de ligands est joué par des molécules polaires, le calcul fournit des résultats moins satisfaisants; on peut les améliorer quelque peu en tenant compte de l'effet de polarisation.

Les calculs de Kossel ont également montré qu'avec un accroissement important du nombre de ligands les forces de répulsion entre ces derniers deviennent si grandes que les complexes voient leur stabilité diminuer. On a ainsi trouvé que les complexes sont suffisamment stables pour les ions centraux monovalents à coordinence 2 et 3, les ions centraux divalents à coordinence 4, les ions centraux trivalents à coordinence 4, 5 et 6. Ces résultats sont très proches de ceux observés dans la réalité.

Donc, les conceptions électrostatiques ont permis d'indiquer en principe la cause de la formation des complexes, de fournir une explication théorique de leur solidité et, en première approximation, de comprendre la signification des indices de coordination.

Toutefois, la notion de complexes assimilés à des agrégats de sphères chargées indéformables est évidemment un modèle très grossier et ne peut expliquer nombre de leurs particularités.

C'est ainsi que les conceptions électrostatiques ne peuvent expliquer pourquoi une série de complexes à coordinence 4 possède une structure plane (complexes de Cu^{2+}, Pt^{2+}, etc.), car si l'on utilise le modèle de sphères chargées, il est énergétiquement plus rentable d'adopter la disposition en tétraèdre de quatre ligands entourant l'ion central.

En outre, ce modèle s'est avéré absolument incapable d'expliquer les propriétés magnétiques des complexes. Comme on le sait (v. *Annexe VIII*), les recherches sur les propriétés magnétiques de la matière ont permis de déterminer le nombre d'électrons non appariés. Puisque, d'après les conceptions de Kossel, l'interaction entre les ions et les ligands n'implique pas de variation de la structure électronique, le nombre d'électrons célibataires de l'ion dans le complexe doit être le même que dans l'ion libre. Or, l'expérience permet de constater que dans les complexes ce nombre peut différer de celui de l'ion libre en fonction de la nature des ligands. C'est ainsi que l'ion Fe^{2+} possède 4 électrons non appariés; leur quantité est la même dans le

complexe $[FeF_6]^{4-}$, mais dans l'ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ tous les électrons sont appariés.

C'est pourquoi la théorie moderne tient compte, à côté des facteurs électrostatiques, des interactions quantiques entre les particules.

4. Méthodes quantiques d'interprétation de la liaison chimique dans les complexes. Actuellement, pour expliquer et calculer la liaison chimique dans les complexes on utilise plusieurs méthodes quantiques.

Dans la *méthode des liaisons de valence* on admet qu'entre les ligands et l'ion central il se forme une liaison de covalence dative aux dépens de doublets d'électrons fournis par les ligands. Cette méthode a permis d'expliquer la structure et de nombreuses propriétés (y compris les propriétés magnétiques) d'un grand nombre de complexes. Toutefois, en maintes occasions cette méthode se heurte à des difficultés. Elle convient peu aux estimations quantitatives.

La *théorie du champ cristallin*, par contre, s'appuie sur un modèle essentiellement électrostatique. Toutefois, à la différence de la théorie de Kossel, on y tient compte des variations dans les couches électroniques de l'ion central impliquées par l'action des ligands. Cette théorie s'est avérée très efficace. Actuellement, elle trouve une application beaucoup plus large que la méthode des liaisons de valence. Il est évident que la théorie du champ cristallin, qui s'appuie sur le modèle ionique, doit être modifiée aux cas où les complexes comportent un taux sensible de liaison covalente. Quand cet apport est relativement faible, on utilise la *théorie du champ des ligands*, dans laquelle la présence de liaison covalente est prise en compte par l'introduction de corrections aux calculs effectués suivant les méthodes de la théorie du champ cristallin. Au cas d'une part importante de liaison covalente on choisit la *méthode des orbitales moléculaires* qui est utilisée compte tenu des notions de la théorie du champ cristallin (cette approche est aussi quelquefois dénommée théorie du champ des ligands).

5. Méthode des liaisons de valence (LV). On sait que l'ion NH_4^+ se forme aux dépens du doublet non partagé de la molécule d'ammoniac. Sa formation peut être interprétée comme une combinaison de la molécule NH_3 avec l'ion hydrogène. On peut interpréter de façon analogue l'association des molécules d'ammoniac aux ions des métaux qui aboutit à la formation des ammoniacates, par exemple

$$Cu^+ + 2NH_3 = [Cu(:NH_3)_2]^+,$$
$$Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(:NH_3)_4]^{2+},$$

Selon la théorie des liaisons de valence la formation des complexes aboutit à l'établissement de la liaison semi-polaire (de covalence

dative) aux dépens des doublets non partagés de ligands. Ces doublets (paires électroniques) sont mis en commun par les ligands et l'ion central et occupent les orbitales hybrides libres de ce dernier.

Dans les exemples donnés les ions Cu^+ et Zn^{2+} possèdent une troisième couche saturée, tandis que dans la couche suivante, la quatrième, les orbitales *s* et *p* sont libres. Dans le complexe $[Cu(NH_3)_2]^+$ deux doublets des molécules NH_3 sont logés sur deux orbitales hybrides *sp*; ce type d'hybridation, comme on le sait, conditionne une structure linéaire des particules. Dans le complexe $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ quatre doublets se placent sur les orbitales hybrides sp^3; le complexe possède une structure tétraédrique.

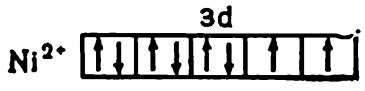
Pour la formation de liaisons semi-polaires dans les complexes sont quelquefois utilisées, outre les orbitales *s* et *p*, les orbitales *d*. Dans ce cas, selon la théorie des liaisons de valence, il se produit une hybridation des orbitales *d*. Le *Tableau 18* fournit quelques types d'hybridation avec les structures qui leur sont associées. Dans la dernière colonne de ce tableau on a indiqué les ions centraux des complexes où, selon la méthode LV, ce type d'hybridation est supposé présent.

Tableau 18

Types d'hybridation et structures des complexes associées

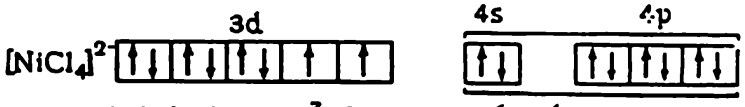
Hybridation	Structure	Ions
sp	linéaire	Ag^+, Hg^{2+}
sp^3	tétraédrique	Al^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ti^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, (rarement)
sp^2d	plane carrée	Pt^{2+}, Pd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Au^{3+}
sp^3d^2	octaédrique	Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Pd^{4+}, Pt^{4+}

Le type d'hybridation et la structure du complexe sont essentiellement conditionnés par la configuration électronique de l'ion central, mais ils dépendent également de la nature des ligands. Voyons-le sur l'exemple de l'ion Ni^{2+}. L'ion Ni^{2+} possède la configuration d^8; en conformité avec la règle de Hund les 8 électrons *d* se répartissent entre les cellules quantiques de la façon suivante:



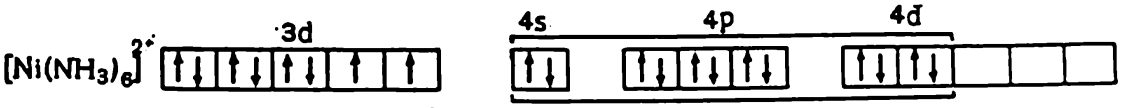
Lors de la formation d'un complexe renfermant les ions Cl^- qui interagissent faiblement avec les ions Ni^{2+} (l'ion Cl^- possède un grand rayon), les doublets se placent sur les orbitales de la couche électro-

nique sui vante. Le schéma ci-après permet de l'illustrer :



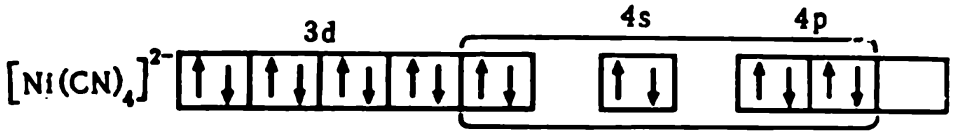
hybridation sp^3, structure tétraédrique

Avec les molécules NH_3 l'ion Ni^{2+} interagit plus fortement qu'avec les ions Cl^- ; aussi fixera-t-il 6 molécules NH_3 en donnant l'ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ dont la structure est :



hybridation sp^6d^2, structure octaédrique

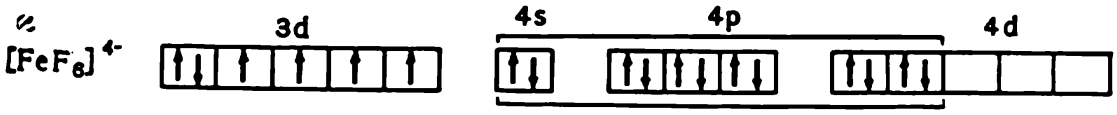
De façon encore plus intense l'ion Ni^{2+} interagit avec les ions CN^-. Il se produit dans ce cas un couplage de deux électrons *d* de l'ion Ni^{2+}, la cellule libre ainsi formée se remplissant de doublet électronique de l'ion CN^- :



hybridation sp^2d, structure carrée plane

Il s'ensuit de l'exemple fourni que le nombre d'électrons non appariés dans les complexes formés par le même ion métallique peut varier. C'est ainsi que dans $[NiCl_4]^{2-}$ et $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ il est égal à 2, tandis que dans $[Ni(CN)_4]^{2-}$ on ne trouve pas d'électrons non appariés ; les deux premiers complexes sont paramagnétiques, le troisième est diamagnétique.

De cet exemple il ressort également que l'hybridation d'orbitales *d* peut être double : avec utilisation d'orbitales *d* externes [4*d* au cas de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$] et avec utilisation d'orbitales *d* internes [3*d* pour $[Ni(CN)_4]^{2-}$]. Voici encore un exemple d'hybridation « externe » et « interne » :



hybridation sp^3d^2 «externe»; le complexe est paramagnétique

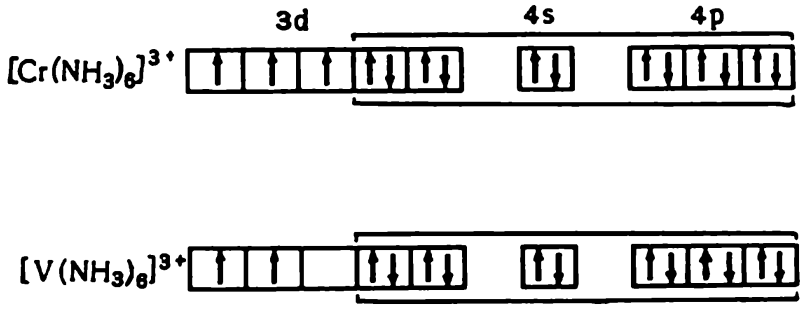
hybridation sp^3d^2 «interne»; le complexe est diamagnétique

Avec l'aide de la méthode LV il est possible de prévoir la *capacité réactionnelle* des composés complexes. Elle est essentiellement fonction de la vitesse de substitution de ligands du complexe par d'autres ions ou molécules, se produisant dans une solution. Les conditions favorisant cette substitution de ligands sont : 1° l'hybridation « externe » et 2° la présence dans l'élément central d'orbitales *d* « internes ».

Au cas d'hybridation « externe » la liaison des ligands avec l'élément central est plus lâche que pour une hybridation « interne ». Aussi l'un des ligands peut-il se séparer avec une facilité relative du complexe en laissant sa place à une autre particule contenue dans la solution. C'est ainsi que le complexe $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, où se manifeste l'hybridation « externe », a une capacité réactionnelle plus grande que $[Fe(CN)_6]^{4-}$ dans lequel l'hybridation est « interne ».

Avec la présence d'orbitales *d* « internes » libres le mécanisme de substitution est différent. Dans ce cas grâce à l'existence de l'orbitale libre il devient possible de fixer au complexe une particule supplémentaire choisie parmi celles qui se trouvent dans la solution. Après cette fixation un des ligands peut être séparé. C'est ainsi que s'effectue la substitution d'un des ligands dans le complexe.

En guise d'exemples illustrant l'application de la règle décrite mentionnons les complexes $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ et $[V(NH_3)_6]^{3+}$. Selon la méthode LV on peut attribuer à ces complexes la structure suivante :



Le second complexe a une capacité réactionnelle beaucoup plus grande que le premier, ce qui est dû à la présence d'une orbitale *d* « interne » libre.

6. **Théorie du champ cristallin.** Cette théorie étudie l'action des ligands sur les orbitales *d* de l'ion central. La figure 18 représente la forme et la disposition spatiale des orbitales *d*. Dans un atome ou un ion isolé l'énergie de tous les électrons *d* appartenant à une même couche électronique est identique, ces électrons occupant le même niveau énergétique. Les ligands rattachés à l'ion positif sont soit des ions négatifs soit des molécules polaires pointant leur extrémité négative vers l'élément central. Des forces répulsives se manifestent entre les nuages électroniques d'électrons *d* et les ligands négatifs,

ce qui contribue au renforcement de l'énergie des électrons *d*. Toutefois, l'action des ligands sur les différentes orbitales *d* n'est pas la même. L'énergie des électrons sur les orbitales *d* situées au voisinage des ligands croît davantage, tandis que sur les orbitales *d* éloignées des ligands l'accroissement est moins sensible : sous l'action des ligands il se produit une *scission des niveaux énergétiques d'orbitales d.*

Etudions la situation engendrée au cas d'une disposition octaédrique et tétraédrique des ligands autour de l'élément central.

Comme on le voit sur la figure 101, dans un champ octaédrique les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, notées par d_γ, se disposent de façon à subir

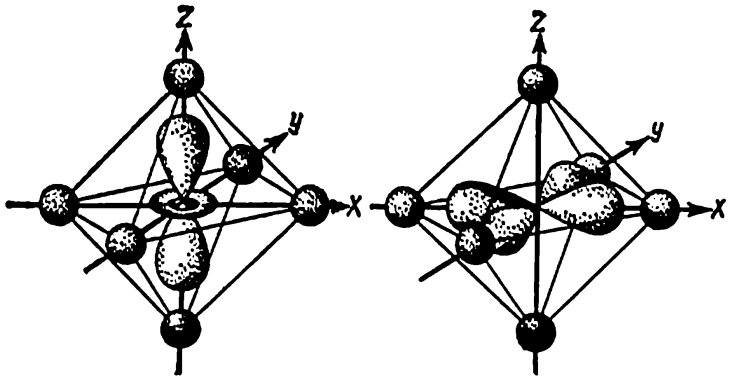


Fig. 101. Orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ dans un entourage octaédrique

une forte action du champ des ligands. Les électrons placés sur ces orbitales ont une énergie plus grande. Les électrons situés sur les orbitales d_{xy}, d_{xz}, et d_{yz} (notées habituellement par d_ε) possèdent, au contraire, une moindre énergie. La figure 102 donne le schéma de la scission des niveaux énergétiques dans un champ octaédrique.

Dans un champ tétraédrique de l'ion créé par les ligands, comme l'indique la figure 103, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ ont une énergie plus basse et les orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}, une énergie plus élevée. La scission déclenchée des niveaux énergétiques est représentée schématiquement sur la figure 104.

La valeur de l'*énergie de scission* Δ dépend de la nature des ligands ainsi que de la configuration du complexe. Si les ligands et leurs distances du centre de l'élément central sont les mêmes, la grandeur Δ pour un champ tétraédrique est alors de 4/9 de la grandeur Δ du champ octaédrique.

La valeur de l'énergie de scission Δ peut être calculée théoriquement par des méthodes de la mécanique quantique et établie expérimentalement d'après les spectres d'absorption des composés complexes.

Comme on le sait déjà, le spectre d'absorption dans les domaines visible et ultraviolet est en rapport avec les transitions des électrons de certains niveaux énergétiques sur d'autres. La substance absorbe

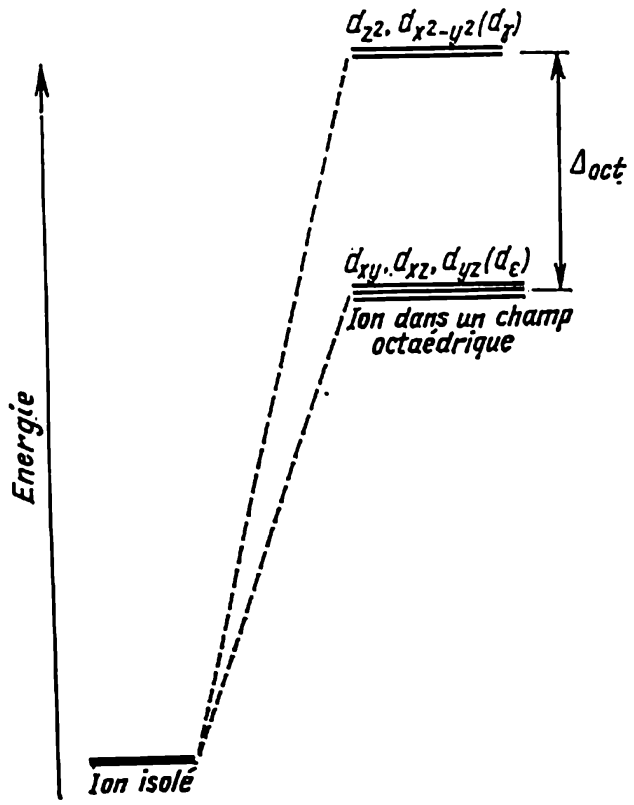


Fig. 102. Scission de niveaux énergétiques d'électrons *d* dans un champ octaédrique

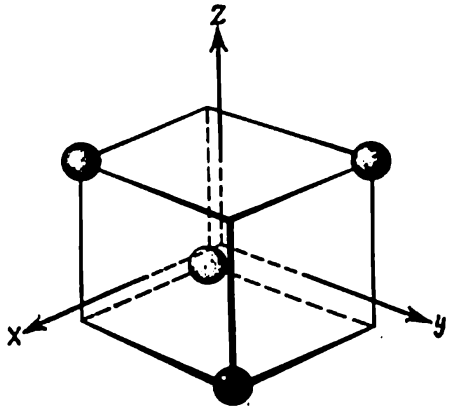


Fig. 103. Disposition des axes de coordonnées dans un complexe tétraédrique

les quanta de lumière dont l'énergie répond à celle des transitions électroniques. Le spectre d'absorption (et, partant, la coloration) de la plupart des complexes d'éléments *d* est conditionné par les transitions des électrons de l'orbitale *d* à énergie plus basse sur l'orbitale *d* à énergie plus élevée. C'est ainsi que le complexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ a un maximum d'absorption pour le nombre d'onde $\bar{\nu} = 20\,300\ cm^{-1}$. C'est la raison de la couleur violette de ce complexe. L'ion Ti^{3+} n'a qu'un électron *d*. Or, dans le complexe octaédrique cet électron peut

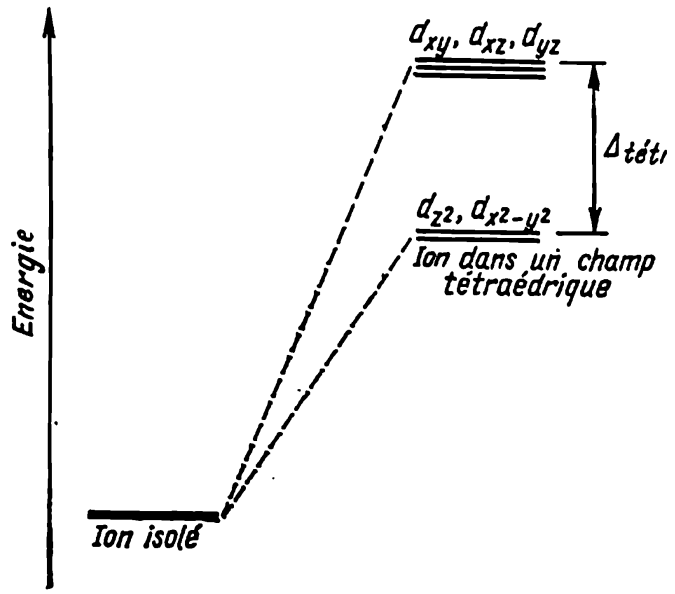


Fig. 104. Scission de niveaux énergétiques d'électrons d dans un champ tétraédrique

passer de l'orbitale d_ε à l'orbitale d_γ; l'énergie des quanta répondant à $\bar{\nu} = 20\,300\ \text{cm}^{-1}$ (ce qui, converti en ions-grammes, donne 57 kcal) est égale, en conformité avec l'exposé fait ci-dessus, à la grandeur Δ.

Donc, la théorie du champ cristallin explique le fait bien connu des chimistes que les ions des éléments des décades intercalaires sont colorés, tandis que les ions ayant la configuration des gaz rares sont incolores. Il devient également clair pourquoi les ions Cu^+ sont incolores, tandis que les ions Cu^{2+} sont colorés: l'ion Cu^+ a la configuration d^{10}, toutes les orbitales d étant occupées, aussi les transitions d'électrons d'une orbitale d à l'autre sont-elles impossibles; dans l'ion Cu^{2+} (d^9) une orbitale d est libre. Pour les mêmes raisons les ions Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+} et Hg^{2+} à configuration d^{10} sont incolores.

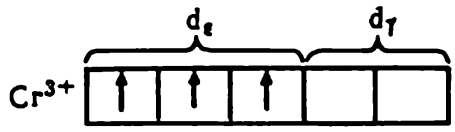
Comme il a été déjà indiqué, la grandeur Δ qui caractérise l'intensité du champ créé par les ligands, dépend de la nature de ces derniers. L'étude des spectres de complexes, ayant permis de déterminer Δ, a montré que les ligands peuvent être disposés dans l'ordre de décroissement de l'intensité du champ cristallin suivant la série:

$$CN^- > NO_2^- > \text{éthylènediamine} > NH_3 > NCS^- > H_2O > F^- >$$
$$> COO^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

La suite mentionnée est appelée *série spectrochimique*.

Si le nombre d'électrons d dans l'élément central ne dépasse pas celui d'orbitales d à basse énergie, ils se placeront naturellement sur ces orbitales. Par exemple, trois électrons d de l'ion Cr^{3+} occupent

dans le champ octaédrique trois orbitales d à basse énergie :



Grâce à cette configuration électronique les complexes du chrome trivalent sont très solides, car les nuages électroniques d'orbitales d_ε se placent entre les ligands et protègent faiblement de la charge du noyau de chrome. C'est la raison du grand nombre de complexes de Cr^{3+}.

Comme on le sait, les électrons se répartissent entre les cellules quantiques (les orbitales) en vertu de la règle de Hund : si le nombre de cellules est suffisant, chacune d'elles ne renferme qu'un électron. Cela s'explique par le fait que les électrons se repoussent et tendent à se placer sur des orbitales différentes. Pour déplacer l'électron de l'orbitale qu'il occupe seul sur l'orbitale occupée par un autre électron, il est nécessaire de dépenser une certaine quantité d'énergie P. Cette grandeur P peut être déterminée en recourant à un calcul quantique. Sous ce rapport la présence dans l'ion central d'une quantité d'électrons supérieure au nombre d'orbitales à basse énergie suggère deux situations. Pour $\Delta < P$ les électrons de l'ion central dans le complexe se placent sur les mêmes orbitales que dans le cas de l'ion libre. L'ion métal se trouve dans l'état de spin « vers le haut ». Si, au contraire, $\Delta > P$ le champ cristallin oblige les électrons à passer dans des cellules déjà occupées à énergie plus basse. Du fait du couplage des électrons la valeur du spin diminue : l'ion métal se trouve dans l'état de spin « vers le bas ».

Le *Tableau 19* fournit pour différents complexes les valeurs de Δ déterminées sur la base de spectres d'absorption, les valeurs calculées de P et les données sur l'état de spin de l'ion obtenues par des mesures magnétiques. Comme on le voit, l'information fournie par le *Tableau 19* se trouve en accord avec l'exposé donné plus haut. Donc, la théorie du champ cristallin permet d'établir l'interdépendance quantitative entre les caractéristiques magnétiques et spectrales des complexes qu'on ne peut établir par la méthode LV.

Une population d'électrons incomplète sur les orbitales d_ε ou d_γ rompt la symétrie du complexe ; cette perturbation peut être très forte. C'est ainsi que pour l'ion Cu^{2+}, présentant la configuration d^9, dans un champ octaédrique sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ on ne trouve qu'un électron. Cette orbitale protège moins contre la charge nucléaire que les autres orbitales ; aussi les quatre ligands qui l'entourent (v. fig. 101) seront-ils plus solidement liés que les deux autres ; ces

Tableau 19

Caractéristiques des ions dans un champ octaédrique

Configuration	Ion	P, kcal/ion-g	Ligands	Δ, kcal/ion-g	Etat de spin
d^4	Cr^{2+}	67,2	H_2O	39,7	« vers le haut »
	Mn^{3+}	80,0	H_2O	60,0	*idem*
d^5	Mn^{2+}	72,8	H_2O	22,3	*idem*
	Fe^{3+}	85,7	H_2O	39,1	*idem*
d^6	Fe^{2+}	50,3	H_2O	29,7	*idem*
			CN^-	94,3	« vers le bas »
	Co^{3+}	60,0	F^-	37,1	« vers le haut »
			NH_3	65,8	« vers le bas »
d^7	Co^{2+}	64,3	H_2O	26,6	« vers le haut »

derniers peuvent se détacher facilement du complexe. Aussi pour l'ion Cu^{2+} la coordinence caractéristique est-elle égale à 4 et la structure de ses complexes est-elle plane.

L'action du champ des ligands se manifeste dans les propriétés les plus diverses des complexes d'éléments *d*. Il faut tenir compte

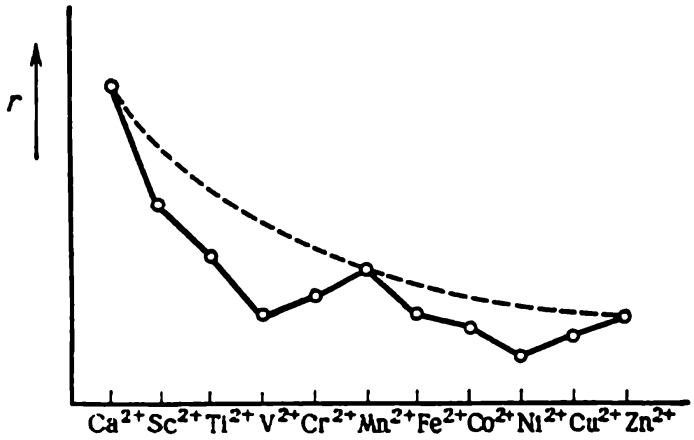


Fig. 105. Variation de rayons ioniques dans la série Ca^{2+}-Zn^{2+}

de ce que les ions dans les solutions aqueuses constituent, comme on le verra plus bas, des *complexes hydratés*. Au sein des cristaux les ions se trouvent dans l'entourage de leurs voisins, c'est-à-dire dans l'état analogue à celui qui existe dans les complexes (d'où la dénomination de la « théorie du champ cristallin »). On se limitera à l'exposé des lois de variation des rayons ioniques.

Comme on le sait, les rayons ioniques des éléments des décades intercalaires ont tendance à décroître avec l'augmentation du numéro atomique. Cependant, malgré la tendance générale à la diminution, la variation des rayons ioniques avec la charge nucléaire est de nature fort compliquée. On a représenté sur la figure 105 cette varia-

tion des rayons d'ions à double charge se trouvant dans un champ octaédrique pour la suite Ca^{2+}-Zn^{2+}. Ce mécanisme se prête bien à l'explication par la théorie du champ cristallin. De fait, avec le passage de Ca^{2+} à V^{2+}, les électrons d se placent sur les orbitales d_ε à faible effet d'écran, ce qui entraîne une forte diminution du rayon ionique avec l'augmentation de la charge nucléaire. Dans les ions Cr^{2+} et Mn^{2+} seules les orbitales d_γ à fort effet d'écran se remplissent d'électrons, le rayon ionique ne diminuant pas mais croissant avec l'augmentation de la charge nucléaire. Une situation analogue s'observe pour les éléments suivants de la série : les électrons occupent les places vacantes d'abord dans les cellules d_ε, puis dans les cellules d_γ.

Vu que la stabilité de la liaison dans les composés chimiques, les propriétés acido-basiques ainsi que d'autres caractéristiques dépendent des valeurs des rayons ioniques, on observe dans la série d'éléments d des variations analogues de ces propriétés.

7. Orbitales moléculaires dans les composés complexes. Puisque la théorie du champ cristallin assimile la particule centrale du complexe à un ion, ses déductions ne peuvent être considérées comme satisfaisantes quand la liaison de l'atome central avec les ligands s'écarte fortement de la liaison ionique. La série spectrochimique témoigne également de l'imperfection du modèle ionique. Dans cette série l'ion CN^-, par exemple, précède l'ion F^-. Or, l'ion F^- est plus petit que l'ion CN^- et du point de vue électrostatique on devrait s'attendre à une plus forte action sur l'ion central des ions F^- devant celle des ions CN^-.

L'étude la plus rigoureuse de la nature de la liaison dans les composés complexes est celle qui fait appel à la méthode OM. Toutefois, cette méthode est beaucoup plus compliquée que celle du champ cristallin. Le calcul de l'énergie de liaison dans les composés complexes par la méthode OM exige le recours à de puissantes calculatrices électroniques. Dans la théorie du champ cristallin les calculs s'avèrent plus simples. On applique parfois la théorie du champ cristallin à l'étude de problèmes pour lesquels son utilisation n'est pas à conseiller, vu qu'elle permet d'obtenir des estimations approchées.

La fonction d'onde de l'orbitale moléculaire (OM) dans la méthode OM LCAO se construit sur les fonctions d'onde des orbitales atomiques (OA) d'atomes engagés dans la liaison chimique. Chaque atome possède beaucoup (rigoureusement parlant, infiniment beaucoup) d'OA. Les résultats des calculs de propriétés de la liaison par la méthode OM LCAO seront d'autant plus précis que le nombre d'OA servant à construire l'OM est grand. Cependant, une contribution sensible à l'OM n'est attendue que des OA dont les énergies diffèrent peu. L'apport d'OA à l'OM est caractérisé par la valeur du coefficient c_i associé à la fonction d'onde d'OA φ_i figurant dans l'expres-

sion des OM. Pour les orbitales différant fortement en énergie les coefficients c_i, qu'on détermine par la méthode variationnelle, sont très petits ; de façon approchée, on peut les considérer comme nuls. Aussi en construisant la fonction d'onde par la méthode OM LCAO néglige-t-on à inclure dans l'OM les OA dont les énergies s'écartent sensiblement.

Ce mode de conduite s'explique facilement. Soient deux OA, différant fortement en énergie et engagées dans deux atomes distincts 1 et 2. Supposons que l'énergie des OA (1) est beaucoup inférieure à l'énergie des OA (2). Cela signifie que l'électron placé sur l'OA (1) est plus fortement attiré vers le noyau de l'atome 1 que n'est attiré vers le noyau de l'atome 2 l'électron situé sur l'OA (2). Si au système de noyaux 1 et 2 voisins on ajoute des électrons, l'électron capturé par l'OA (1) sera attiré vers le noyau 1 et ne sera pas mis en commun, donc il ne participera pas à l'établissement de la liaison chimique. Après l'occupation de l'OA (1) par deux électrons, les électrons suivants se fixeront sur l'OA (2) et non pas sur l'orbitale moléculaire construite sur les OA (1) et OA (2). Donc, les OA différant fortement en énergie ne participent pas à l'établissement de la liaison chimique.

Ce phénomène limite donc le nombre d'OA introduites dans la fonction d'onde des OM. Cependant, en ce qui concerne les composés complexes, leur nombre reste tout de même très grand.

Si pour le complexe octaédrique d'élément d comportant des ligands aussi simples que les ions F^-, on se borne aux seules orbitales d'électrons de valence, dans l'expression des OM il faudra introduire les orbitales de l'atome central (1 orbitale s, 3 orbitales p et 5 orbitales d, en tout 9) et 4 orbitales de chaque ligand (1 orbitale s et 3 orbitales p). Donc, la fonction d'onde des OM de ce complexe présentée suivant la méthode LCAO comprendra 33 termes. Il faudra trouver les valeurs de 33 coefficients c_i, c'est-à-dire résoudre un système de 33 équations aux 33 inconnues. Un tel problème se résout difficilement même avec l'utilisation d'une calculatrice électronique.

Afin de simplifier les calculs d'après la méthode OM LCAO, on a recours dans la théorie des composés complexes, comme dans nombre d'autres problèmes, aux particularités de la symétrie des orbitales atomiques. Le fait est que même des orbitales atomiques à énergies proches n'arrivent pas toujours à construire une orbitale moléculaire et à établir une liaison chimique. Outre des énergies proches, les OA doivent posséder une même symétrie. La figure 106 représente le recouvrement des orbitales atomiques s et p_y. Dans ce cas l'orbitale p_y se dispose perpendiculairement à la ligne joignant les centres des atomes (axe des z). Bien qu'il se produise un recouvrement mutuel des orbitales, les intégrales de recouvrement et d'échange sont dans ce cas nulles, l'apport de recouvrement de la partie positive de l'orbitale p_y étant réduit à néant par celui de la partie négative de signe contraire : les orbitales s et p_y possèdent une

symétrie différente par rapport à la rotation autour de l'axe des z. Une rotation de 180° de l'orbitale p_y change son signe, tandis qu'elle laisse invariable celui de l'orbitale s. En outre, l'orbitale s se confond avec elle-même dans toute rotation d'un angle aussi petit que l'on veut autour de l'axe des z, tandis que l'orbitale p_y ne coïncide avec elle-même que dans une rotation de 180°. Il ne faut donc pas inclure dans les OM les orbitales à symétrie différente. Cela simplifie énormément les expressions des fonctions d'onde des OM pour les composés complexes.

Il existe une théorie mathématique rigoureuse des propriétés symétriques. Elle s'appuie sur les notions et les méthodes de la branche des mathématiques supérieures appelée *théorie des groupes*. A

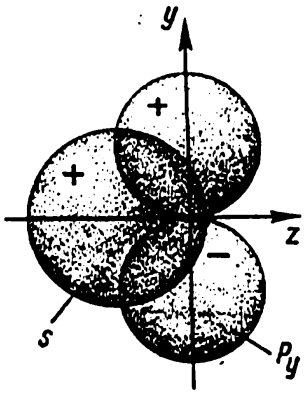


Fig. 106. Recouvrement d'orbitales s et p_y (+ et — sont les signes de la fonction d'onde)

l'aide de la théorie des groupes on recherche les expressions des fonctions d'onde des orbitales moléculaires dans les composés complexes. Il n'est pas possible dans ce livre d'exposer cette théorie mathématique. On ne fournira que ses résultats pour le cas d'une disposition octaédrique de ligands autour de l'atome central, qui est propre à un grand nombre de complexes chimiques.

La fonction d'onde de l'orbitale moléculaire ψ_{OM} dans un complexe est une combinaison linéaire constituée d'une orbitale de l'atome central φ_{Me} et d'une combinaison linéaire d'orbitales déterminées de ligands $\sum c\varphi_L$ que l'on appelle *orbitale de groupe des ligands*. L'expression « de groupe » signifie que l'ensemble de ces combinaisons linéaires se conforme aux exigences de la théorie des groupes. Donc,

$$\psi_{OM} = \alpha\varphi_{Me} \pm \beta \sum c\varphi_L, \qquad \text{(III.112)}$$

où α et β sont des coefficients choisis, comme les coefficients c, à l'aide de la méthode variationnelle. Le signe + dans l'équation (III.112) correspond à l'orbitale liante et le signe — à l'orbitale antiliante.

On examinera les résultats obtenus avec la variante simplifiée d'OM LCAO où, comme dans la méthode de Hückel, les intégrales de recouvrement sont posées nulles. Alors de la condition de normalisation il vient que

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1, \quad \sum c^2 = 1;$$

de plus, si la liaison entre l'atome central et les ligands est de nature covalente, $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$.

Au *Tableau 20* on a donné les orbitales de l'atome central et les orbitales de groupe des ligands engendrant les orbitales moléculaires σ dans des complexes octaédriques. Par les lettres σ on a désigné les orbitales des ligands qui se recouvrent avec les orbitales de l'atome

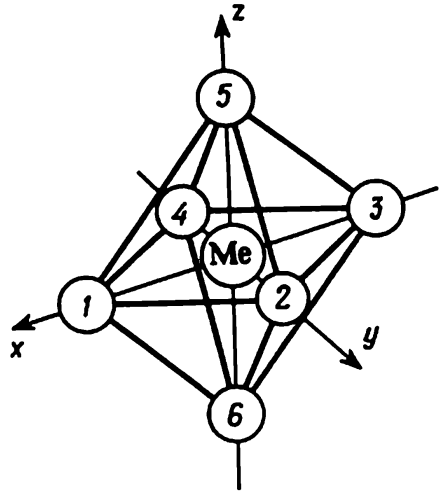


Fig. 107. Disposition des coordonnées et numération des ligands dans un complexe octaédrique

central suivant le type σ, c'est-à-dire celles qui se rangent sur les lignes réunissant le ligand à l'atome central. Par exemple, si en guise de ligands on a des molécules d'ammoniac, alors σ désigne l'une des orbitales hybrides sp^3 de l'atome d'azote sur laquelle se place le doublet d'électrons non partagé et qui est dirigée vers l'atome du métal. Les indices correspondent à la numération des ligands de la figure 107.

La notation d'orbitales (a_{1g}, etc.) est empruntée à la théorie des groupes où, de façon analogue, sont désignés les types de symétrie (*représentations irréductibles*) auxquels sont associés les ensembles correspondants d'orbitales de groupe des ligands.

De la confrontation du *Tableau 20*, de la figure 18 et de la figure 107 il s'ensuit aisément que l'orbitale de groupe ne comprend que les orbitales de ligands se recouvrant suivant le type σ avec les orbitales correspondantes du métal. C'est ainsi que l'orbitale s du métal se recouvre de la même façon avec les orbitales de tous les 6 ligands.

Tableau 20

Orbitales moléculaires σ dans les complexes octaédriques

Notation des OM	OA du métal	Orbitale de groupe de ligands
a_{1g}	ns	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$
t_{1u}	np_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$
	np_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$
	np_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$
e_g	$(n-1)\,d_{z^2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}[2(\sigma_5+\sigma_6)-(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)]$
	$(n-1)\,d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4)$

Quant à l'orbitale p_x, elle ne se recouvre qu'avec les orbitales des ligands 1 et 3, etc.

La confrontation des figures 18 et 107 montre également que les orbitales du métal d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} ne peuvent se recouvrir suivant le type σ avec les orbitales des ligands. Ces orbitales sont notées t_{2g}. Mais elles peuvent se recouvrir suivant le type π avec les orbitales des ligands possédant une symétrie appropriée.

De nombreux ligands (en particulier, NH_3, H_2O, ions halogènes) ne possèdent pas d'orbitales dont l'énergie est voisine de celle des orbitales t_{2g} de l'ion central. Il ne s'établit pas de liaisons π entre ces ligands et l'atome du métal.

Les électrons se trouvant sur les orbitales t_{2g} possèdent dans ces complexes une énergie peu différente de celle de l'atome non lié du métal. On peut considérer de façon approchée qu'ils demeurent sur leurs orbitales atomiques. Dans une étude rigoureuse de la question, on admet que les électrons occupant les orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} dans l'atome libre du métal passent avec la formation du complexe sur les orbitales moléculaires non liantes t_{2g} qui diffèrent peu par l'énergie et la forme des nuages électroniques des orbitales atomiques.

La figure 108 donne le diagramme des niveaux d'énergie des OM pour un complexe octaédrique. Le transfert de l'électron de l'orbitale non liante t_{2g} sur l'orbitale antiliante e_g^* correspond à la variation d'énergie Δ. Ainsi donc, si dans la théorie du champ cristallin on

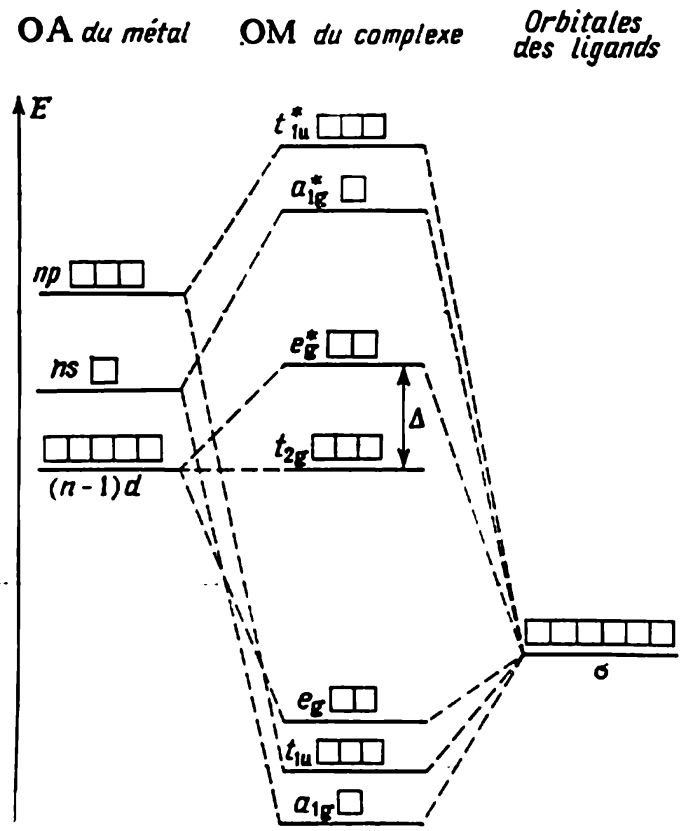


Fig. 108. Représentation schématique des niveaux d'énergie d'orbitales dans un complexe octaédrique. Les cellules indiquent le nombre d'orbitales que comprend chaque niveau

considère que le transfert, dont l'énergie Δ se détermine d'après les données spectrales, s'effectue entre OA à énergie basse (d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}) et OA à énergie plus élevée (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$), dans la théorie OM il est interprété comme le passage de l'OM non liante, l'analogue des OA d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}, sur l'OM antiliante construite sur l'OA d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$.

Une série de ligands (CO, CN^-, etc.) possèdent des orbitales qui peuvent se recouvrir avec les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} du métal suivant le type π. C'est le cas, par exemple, des OM antiliantes qui dans ces particules ne sont pas occupées par les électrons.

On a représenté schématiquement sur la figure 109 les orbitales de la molécule CO. Les orbitales hachurées sont occupées par les électrons. Des OM analogues se rencontrent dans l'ion CN^-. Les particules CO et CN^- sont isoélectroniques : elles possèdent le même nombre d'électrons et ne diffèrent que par la charge nucléaire de l'un des atomes. Pour l'oxygène $Z = 8$ et pour l'azote $Z = 7$. Les OM dans ces particules, occupées par des doublets non partagés, sont proches des OA hybrides *sp*. Elles établissent des liaisons σ avec les atomes du métal. D'autre part, dans CN^- ou CO les OM antiliantes

libres forment des liaisons π avec les orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} du métal. La figure 110 donne le schéma de la formation de ces liaisons. On aboutit ainsi à une liaison très solide des ligands avec l'atome central. Les liaisons métal—ligand dans les cyanures et les carbonyles complexes (combinaisons des métaux avec CO) sont très solides. Puisque dans ces composés l'orbitale t_{2g} devient liante, le niveau de son énergie s'abaisse et la différence d'énergie Δ augmente. D'où l'explication de la position de CN^- dans la série spectrochimique.

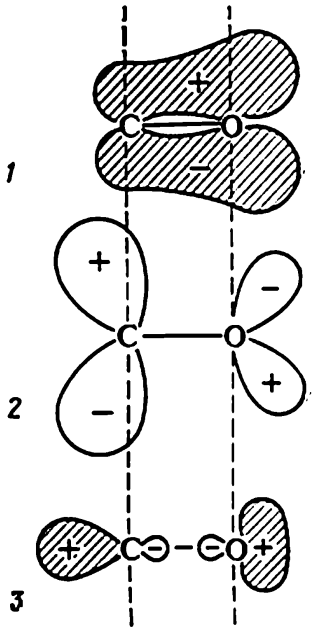


Fig. 109. Représentation schématique des orbitales moléculaires de la molécule CO : *1*—orbitale π liante ; *2*—orbitale π antiliante ; *3*—orbitale σ occupée par un doublet non partagé

Dans les complexes envisagés on rencontre un type particulier de liaison de covalence dative (semi-polaire) : l'élément central est en même temps un accepteur (retient le doublet non partagé du ligand) et un donneur (fournit ses électrons *d* à l'orbitale du ligand). La liaison formée par les électrons *d* de l'atome central et l'orbitale libre du ligand est appelée *liaison dative*.

Le placement des électrons du métal sur l'orbitale antiliante du ligand rend la liaison moins solide entre les atomes dont est constitué le ligand. On peut le constater expérimentalement. L'étude des spectres moléculaires et la détermination de la structure permettent de trouver la distance interatomique r_0 et la constante de force de

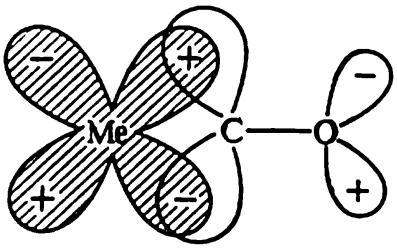


Fig. 110. Formation de la liaison π entre l'atome de métal et la molécule CO

liaison *k*. Plus r_0 est petit et *k* grande, plus la liaison est stable. Il a été constaté que la liaison C≡O est plus longue et *k* plus petite dans les carbonyles que dans la molécule CO libre. C'est ainsi que pour CO les quantités r_0 et *k* valent respectivement 1,13 Å et $18{,}6 \cdot 10^5$ dyn/cm, tandis que pour la liaison C≡O dans $Ni(CO)_4$ elles sont égales à 1,15 Å et $16{,}2 \cdot 10^5$ dyn/cm.

Il existe un grand nombre de composés complexes dans lesquels les ligands sont des molécules comprenant des liaisons π. Ces substances sont appelées *complexes* π. Leurs représentants sont le trichlor-

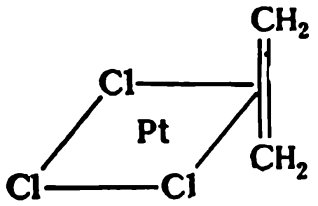


Fig. 111. Structure de l'ion $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$

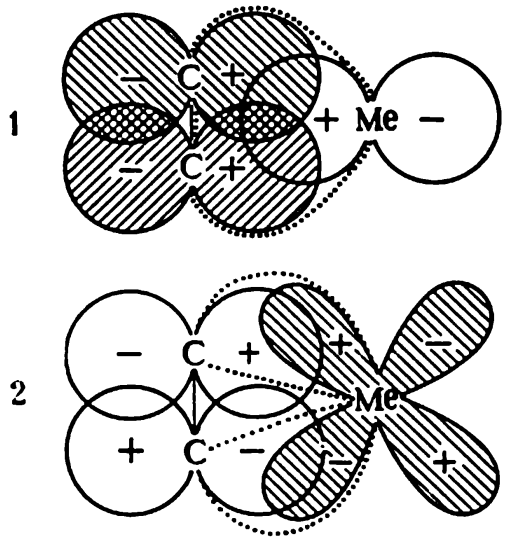


Fig. 112. Schéma montrant l'établissement de liaisons dans le complexe π: *1* — formation de la liaison par recouvrement de l'OM π liante du ligand et de l'orbitale *p* du métal; *2* — formation de la liaison par recouvrement de l'OM π antiliante du ligand et de l'orbitale *d* du métal

éthylène-platine (II) de potassium $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, le ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$, le dibenzène-chrome $Cr(C_6H_6)_2$. Ces substances étant constituées de ligands non polaires, il s'est avéré impossible d'expliquer leur formation en faisant appel à de simples notions électrostatiques ainsi qu'en recourant à la théorie du champ cristallin. Or, la théorie des orbitales moléculaires permet aisément d'interpréter la liaison dans ces composés.

La figure 111 illustre la structure de l'ion $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ établie par l'analyse structurale aux rayons X. La molécule C_2H_4 se dispose ici perpendiculairement au plan dans lequel se trouve l'atome de chlore. La construction des orbitales moléculaires liant Pt et C_2H_4 est représentée schématiquement sur la figure 112. Par un trait continu on a figuré les orbitales de l'ion central et du ligand et par un pointillé, les OM construites sur ces derniers. Les hachures indiquent que l'orbitale est occupée par les électrons. On constate que dans ce cas à la liaison contribue les orbitales π aussi bien liantes qu'antilian-

tes de C_2H_4 [la construction des fonctions d'onde de ces orbitales a été exposée à la page 239 ; il serait utile de confronter la figure 112 avec les équations (III.90) et (III.91)].

Dans les composés $Fe(C_5H_5)_2$ et $Cr(C_6H_6)_2$ l'atome du métal se place entre deux molécules cycliques planes. Ces substances sont appelées *composés sandvitch*. La liaison y est également établie aux dépens du recouvrement des orbitales *d* du métal avec les orbitales *p* du carbone aux lobes de signe opposé, à partir desquelles sont construites les OM dans C_5H_5 et C_6H_6.

CHAPITRE 7

LIAISON HYDROGÈNE

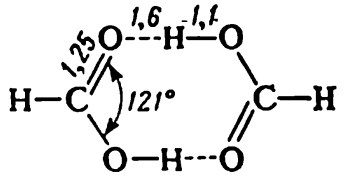
Dans le cas où l'hydrogène s'est associé à un élément fortement électronégatif, il peut établir encore une liaison supplémentaire, il est vrai, beaucoup moins solide que la liaison de valence ordinaire. La capacité de l'atome d'hydrogène d'associer, dans une série de cas, deux atomes a été établie pour la première fois par les chimistes russes Ilinski et Béketov dans les années quatre-vingts du siècle dernier. Plusieurs dizaines d'années se sont écoulées avant que la notion de cette liaison, intermédiaire entre les liaisons chimique et intermoléculaire, soit définitivement consacrée. Elle a reçu le nom de *liaison hydrogène* (ou *par hydrogène*).

Cette liaison est la conséquence du fait que la perte de l'électron par l'atome d'hydrogène le transforme en particule douée de propriétés uniques. Si l'on assimile cette particule à un cation, alors a) ne possédant pas d'électrons, à la différence des autres cations elle n'est pas repoussée par les enveloppes électroniques d'autres particules et n'est soumise qu'à une attraction ; b) elle possède des dimensions infimes (le proton est de milliers de fois inférieur aux autres ions).

La liaison hydrogène se manifeste d'autant plus fortement que l'électronégativité de l'atome-partenaire est grande et que plus petites sont ses dimensions ; aussi est-elle propre avant tout aux composés du fluor et de l'oxygène, à un moindre degré, à ceux de l'azote et, à un degré encore plus faible, à ceux du chlore et du soufre. Corrélativement varie l'énergie de la liaison hydrogène. Dans le cas général, elle dépend de l'aspect et de l'état de l'atome-partenaire ainsi que des atomes se trouvant au voisinage de ce dernier. C'est ainsi que l'énergie de la liaison hydrogène H . . .F (ici et dans la suite cette liaison est notée par des points) est égale à $\sim$10, de la liaison H . . .O à $\sim$5, de H. . .N à $\sim$2 kcal. Le voisinage d'atomes électronégatifs peut également stimuler les atomes des groupements CH à l'établissement de la liaison hydrogène (bien que les électronégativités du carbone et de l'hydrogène soient presque les mêmes). C'est la raison de la formation de liaisons hydrogène dans des composés tels que HCN, CF_3H, etc.

Avec le renforcement de la liaison hydrogène les distances associées diminuent. C'est ainsi que si dans H_2O la distance O—H est inférieure à H . . .O, pour le fluorure d'hydrogène les deux distances (H—F et F . . .H) sont identiques, autrement dit le proton se dispose à la mi-distance entre les deux ions fluor.

Grâce aux liaisons hydrogène les molécules s'associent en dimères et polymères. Ces derniers peuvent acquérir une structure linéaire, ramifiée ou annulaire. C'est ainsi que l'acide formique en phase liquide ou gazeuse se présente généralement sous forme de dimère. Sa structure



a été établie par diffraction des électrons. Le *pouvoir d'association* oppose l'eau, l'ammoniac, les alcools et un grand nombre d'autres liquides aux liquides non associables (par exemple les hydrocarbures). L'association se traduit par l'élévation des températures de fusion et d'ébullition et de la chaleur de vaporisation, par la variation du pouvoir dissolvant, etc.

Comme il a été déjà mentionné, l'énergie de la liaison hydrogène n'est pas grande (elle est d'un ordre de grandeur inférieure à l'énergie de la liaison chimique). Aussi l'élévation de la température aboutit-elle à la rupture des liaisons hydrogène ; toutefois, ce phénomène s'étale en général sur un intervalle de température relativement étendu. Dans les acides carboxyliques, par exemple, l'association se conserve même au cours de leur évaporation.

Si l'on prend une série de substances semblables, alors, avec l'accroissement de la masse moléculaire, on doit s'attendre à une élévation de leurs températures de fusion et d'ébullition ainsi que de leurs chaleurs de vaporisation. Or, comme il découle du *Tableau 21*, avec le passage de HF à HCl et de H_2O à H_2S, on observe une chute brusque des valeurs numériques de ces propriétés.

La raison en est dans le fait qu'entre les molécules HF et entre les molécules H_2O il existe de fortes liaisons hydrogène. La figure 113 fournit l'échelle de cet effet.

Le meilleur révélateur de la liaison hydrogène est la température d'ébullition, car il est facile de la mesurer. En déterminant la température d'ébullition d'un alcool ROH et d'un mercaptan RSH associé, on se convaincrait qu'elle est plus haute pour ROH devant RSH. Les éthers, même de masse moléculaire supérieure à celle des alcools, sont plus volatils. Si l'eau n'était pas un liquide pouvant présenter des associations, sa température de fusion serait d'environ

—100 °C et sa température d'ébullition d'environ —80 °C (ce que l'on constate aisément avec le *Tableau 21* et à l'aide d'un graphique semblable à celui de la figure 113) *.

Si l'on profite de la méthode de calcul comparatif et qu'on confronte la température d'ébullition dans la série HE (E = F, Cl, Br, I) et H_2E' (E' = O, S, Se, Te) (fig. 114), alors de la nature du déplacement du point pour HF—H_2O ainsi que du fait que les molécules

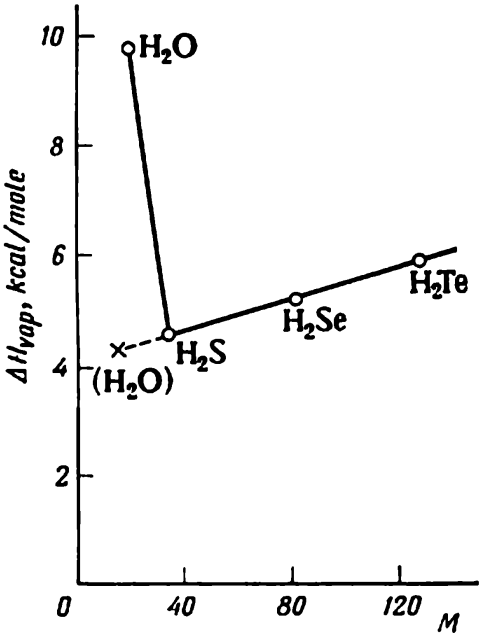


Fig. 113. Variation de la chaleur de vaporisation avec la masse moléculaire pour les composés hydrogénés d'éléments du VIe groupe

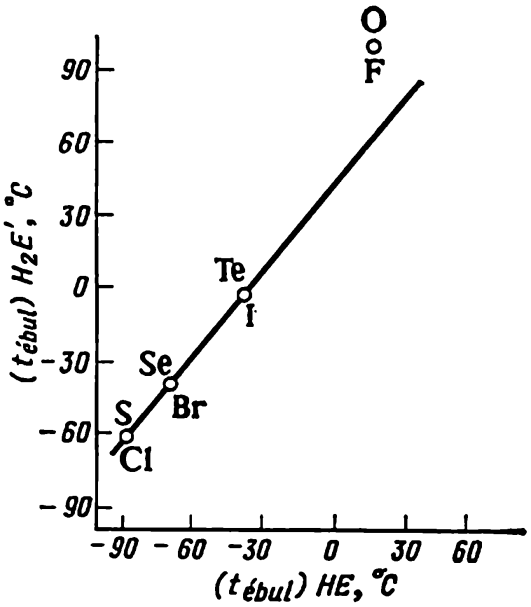
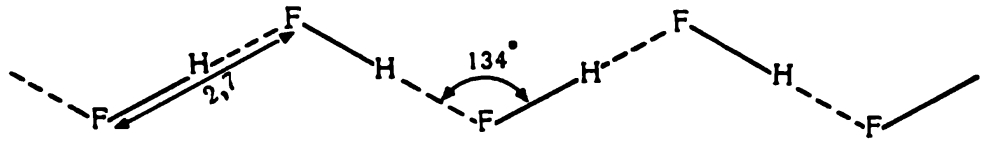


Fig. 114. Confrontation des températures d'ébullition dans les séries HE et H_2E'

de la vapeur d'eau ne sont presque pas associées, on peut conclure qu'à la différence de l'eau, l'association de fluorure d'hydrogène se conserve également dans la phase vapeur (dans le cas contraire on devrait s'attendre à voir s'aligner les quatre points); c'est le signe d'une grande solidité de la liaison H . . .F devant celle de H . . .O. La déduction faite peut être confirmée par la différence beaucoup moindre entre les chaleurs de vaporisation de HF et HCl comparées à celles de H_2O et H_2S (v. *Tableau 21*). De fait, dans la vapeur de fluorure d'hydrogène existent des molécules $(HF)_n$ dont la structure est



* Ce sont des valeurs approchées, car cette extrapolation ne tient pas compte de certaines variantes de propriétés propres aux composés d'éléments de la deuxième période.

et, bien que pour la plupart des particules $n = 4$, on rencontre des particules pour lesquelles $n = 5$ et $n = 6$.

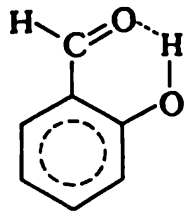
Tous les exemples passés en revue se rapportaient au cas de *liaison hydrogène intermoléculaire*. Souvent la liaison hydrogène associe les

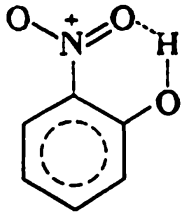
Tableau 21

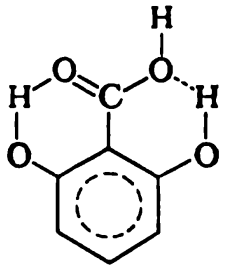
Température de fusion, température d'ébullition et chaleur de vaporisation (au point d'ébullition) de quelques substances

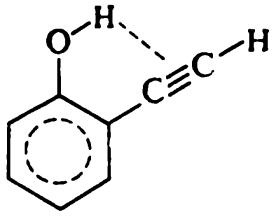
Substance	t_{fus}, °C	$t_{ébul}$, °C	ΔH_{vap}, kcal/mole
H_2O	0,0	100,0	9,75
H_2S	—85,5	—60,7	4,50
H_2Se	—64,8	—41,5	5,1
H_2Te	—49,0	—2,0	5,8
HF	—83,1	—19,5	7,20
HCl	—112	—84,9	3,6
HBr	—87	—66,8	3,9
HI	—50,9	—39,4	4,2

parties d'une même molécule, c'est-à-dire qu'elle est *intramoléculaire*. C'est propre à un grand nombre de substances organiques. Dans la plupart des cas l'hydrogène fait partie d'un noyau hexagonal plan. Si la formation de ce cycle rencontre des obstacles, la liaison hydrogène intramoléculaire ne s'établit pas. Voici quelques exemples de formation de liaison hydrogène intramoléculaire :


aldéhyde salicylique


o-nitrophénol


acide dihydroxy-2,6 benzoïque


o-éthynylphénol

Si pour l'*o*-nitrophénol la liaison hydrogène est intramoléculaire, pour le *p*-nitrophénol elle est intermoléculaire, car dans ce dernier l'hydrogène est éloigné de l'oxygène du nitryle NO_2. La constante de dissociation de l'acide dihydroxy-2,6 benzoïque est égale à $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ à 25 °C, tandis que pour l'acide dihydroxy-3,5 benzoïque elle est 550 fois plus petite. C'est que dans ce dernier la liaison hydrogène intramoléculaire ne se manifeste presque pas, renforçant ainsi

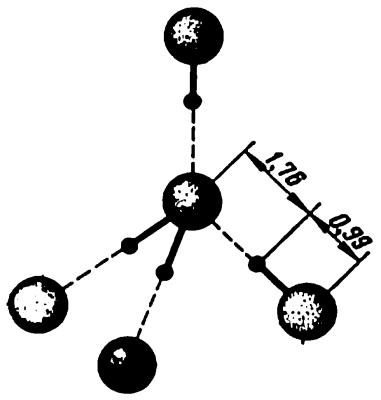


Fig. 115. Entourage de la molécule d'eau dans la structure de la glace

la liaison O—H dans le carboxyle. La molécule d'*o*-éthynylphénol présente l'intérêt par le fait que la liaison hydrogène s'y établit aux dépens des électrons π de la liaison triple.

La prise en compte de la liaison hydrogène a permis d'interpréter de nombreux phénomènes. C'est ainsi que la formation de sels du type KHF_2 et $NaHF_2$ s'explique par l'obtention de l'ion HF_2^- stable suivant la réaction

$$H_2F_2 \rightleftharpoons H^+ + HF_2^-;$$

de fait, l'équilibre

$$HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$$

est décalé vers la droite ($K_{298} = 5{,}1$); l'énergie de la liaison hydrogène dans F—H . . .F^- vaut 27 kcal/mole. L'intervention de la liaison hydrogène permet également de comprendre pourquoi l'acide fluorhydrique, à la différence de ses analogues HCl, HBr et HI, n'est pas un acide fort; sa constante de dissociation vaut $7{,}2 \cdot 10^{-4}$.

Un rôle important est joué par les liaisons hydrogène dans la structure de l'eau et de la glace. La figure 115 représente un fragment de la structure de la glace. Chaque atome d'oxygène dans cette structure est associé sur le mode tétraédrique aux quatre autres atomes; entre ces atomes se disposent les atomes d'hydrogène; les deux derniers sont associés à l'atome d'oxygène par la liaison covalente polarisée ($d = 0{,}99$ Å) et les deux autres par la liaison hydrogène ($d = 1{,}76$ Å, $E_{O...H} \approx 5$ kcal/mole), c'est-à-dire qu'ils sont engagés dans les deux autres molécules H_2O. Il se crée une structure ajourée qui n'a rien d'un arrangement compact. D'où la faible densité et la grande friabilité de la glace. Quand la glace fond, ses liaisons hydrogène se rompent partiellement (à peu près pour 10 %); les molécules se rapprochent quelque peu, aussi l'eau est-elle un peu plus dense que la glace. L'échauffement de l'eau entraîne, d'une part, une augmentation de volume et, d'autre part, déclenche une rupture subséquente des liaisons hydrogène et, partant, une diminution de volume. De ce fait, la densité de l'eau passe par un maximum (à 4 °C).

Le rôle de la liaison hydrogène est également important dans les phénomènes de solubilisation, car la solubilité est fonction de la capacité de la substance d'établir des liaisons hydrogène avec le solvant. Fréquemment, il se forme des produits de leur interaction, les *solvates*. En guise d'exemple on peut citer la dissolution des alcools dans de l'eau. Ce processus s'accompagne d'un dégagement de chaleur et d'une diminution de volume, autrement dit de signes indiquant la formation d'associations. En tel cas il est impossible de parler de

formation de solvates aux dépens de l'attraction électrostatique de molécules dipolaires du solvant par des ions, car il s'agit de la dissolution de composés non ionisables. L'absence de l'effet de liaison hydrogène peut également expliquer les cas de non-dissolution dans l'eau des composés polaires. C'est ainsi que l'iodure d'éthyle polaire dissout facilement le naphtalène non polaire, tandis qu'il ne se dissout pas lui-même dans un solvant aussi polaire que l'eau.

Le problème de la nature de la liaison hydrogène n'est pas encore définitivement résolu. Il est évident qu'y participent l'action interdipolaire, l'effet de polarisation et le mécanisme de la liaison de covalence dative (semi-polaire). La difficulté du calcul quantique de la liaison hydrogène réside dans le fait que les erreurs de calcul dépassent de beaucoup la valeur de l'énergie de la liaison hydrogène. Vraisemblablement, les meilleurs résultats peuvent être obtenus en recourant à la méthode OM.

La liaison hydrogène se rencontre presque partout: dans les cristaux organiques (ils comportent des atomes C, H et O), les protides (contenant les atomes C, H et N), les polymères et les organismes vivants. Selon certaines hypothèses, l'action de la mémoire est associée au phénomène de stockage de l'information dans des configurations à liaisons H. L' «universalité » de la liaison hydrogène est conditionnée par le fait que les molécules H_2O se rencontrent partout, chacune, comportant deux atomes d'hydrogène ainsi que deux doublets d'électrons non mis en commun, est en mesure d'établir quatre liaisons hydrogène.

QUATRIÈME PARTIE

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE À L'ÉTAT CONDENSÉ

INTRODUCTION

1. Etats d'agrégation. Suivant la distance entre les particules et les forces d'interaction entre ces dernières la substance peut se trouver à l'état solide, liquide ou gazeux.

Si la température est suffisamment basse, la substance prend l'*état solide* *. La distance séparant les particules d'un *corps cristallin* est de l'ordre de dimension des particules mêmes. L'énergie potentielle moyenne des particules est supérieure à leur énergie cinétique moyenne. Le mouvement des particules constituant les cristaux est très limité. Les forces mises en œuvre entre les particules les retiennent près des positions d'équilibre, aussi la probabilité de présence des particules en ces positions est-elle maximale. C'est la raison de l'acquisition par les corps cristallins d'une forme et d'un volume propres ainsi que d'une grande résistance au déplacement.

Une fois fondus, les cristaux se transforment en liquide. L'*état liquide* diffère de l'état cristallin en ce que les particules ne s'y disposent pas toutes à des distances identiques à celles suivies dans les cristaux. Une partie des molécules se situent à des distances beaucoup plus grandes. Dans cet état l'énergie cinétique moyenne des molécules est à peu près égale à leur énergie potentielle moyenne.

Les états solide et liquide sont souvent groupés sous le terme commun d'*état condensé*.

Après évaporation (ébullition) le liquide passe à l'*état gazeux*. Dans cet état les particules se trouvent à des distances beaucoup supérieures à leurs dimensions. Aussi les forces d'interaction sont-elles très faibles. Les particules peuvent se déplacer librement. Si dans le solide toutes les particules constituent un agrégat unique et que dans le liquide on trouve une grande quantité d'agrégats volumineux et compacts, dans les gaz on ne rencontre que des particules composées de 2-5 molécules, leur nombre étant relativement faible. L'énergie cinétique moyenne des particules gazeuses est beaucoup supérieure à leur énergie potentielle moyenne. Aussi les forces d'at-

* L'hélium fait exception. Pour l'état amorphe v. p. 345.

traction mutuelle sont-elles insuffisantes pour les retenir près les unes des autres.

L'état et les propriétés d'une substance donnée sont fonction de la température et de la pression. Sous une faible pression et à une température suffisamment élevée la substance se trouve dans l'état gazeux ; à une température basse elle prend l'état solide ; aux températures intermédiaires, c'est un liquide.

Le *diagramme de phase de la substance* est composé de trois domaines (fig. 116) correspondant aux états cristallin (c), liquide (l)

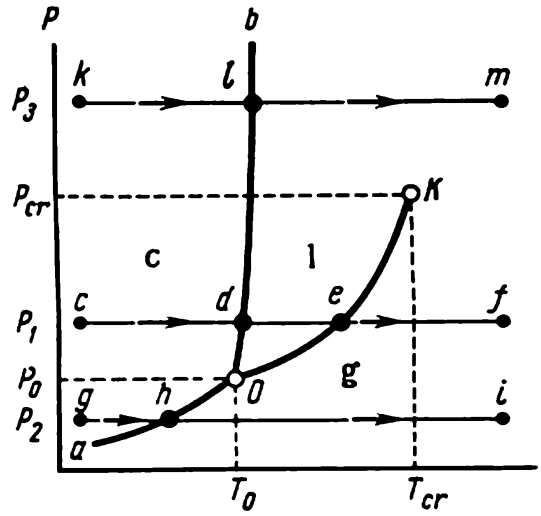


Fig. 116. Diagramme de phase d'un système à un composant

et gazeux (g). Ces domaines sont délimités par des courbes de fusion (de cristallisation) *Ob*, d'ébullition (de condensation) *OK* et de sublimation *Oa*. Le point *O* de l'intersection de ces courbes s'appelle *point triple* : pour $P = P_0$ et $T = T_0$, la substance coexiste dans les trois états. Le point *K* d'interruption de la courbe d'ébullition est appelé *point critique* : pour $P = P_{cr}$ et $T = T_{cr}$ le liquide en ébullition et la vapeur saturante sèche ne se distinguent absolument pas l'un de l'autre.

Il s'ensuit de la figure 116 que sous la pression supérieure à P_0, mais inférieure à P_{cr} (par exemple pour P_1 ; point *c*) l'échauffement isobare du corps solide aboutit à sa fusion (point *d*). Après fusion du corps l'apport de chaleur élève de nouveau la température (processus *de*) ; au point *e* le liquide bout, c'est-à-dire que sa température cesse de nouveau de croître. Après transformation de toute la substance en vapeur l'échauffement subséquent conduit au surchauffage de la vapeur (processus *ef*). La durée des deux haltes de la température (aux points *d* et *e*) dépend, toutes les autres conditions étant d'ailleurs les mêmes, de la quantité de substance et de sa nature. Plus la quantité de substance est importante et plus ses chaleurs de fusion et de vaporisation sont grandes (c'est-à-dire plus est élevée

l'énergie de liaison dans le cristal et dans la phase liquide), plus long sera l'intervalle de temps des « cols » isothermiques des courbes *Ob* et *OK*.

Sous $P < P_0$ (par exemple sous P_2 ; point *g*), on aura une transformation directe de l'état cristallin en état gazeux (au point *h*), c'est-à-dire une *sublimation*. Pour la grande majorité des substances $P_0 < 1$ atm. Pour de peu nombreuses substances pour lesquelles $P_0 > 1$ atm (en guise d'exemple signalons le gaz carbonique), l'échauffement des cristaux sous $P = 1$ atm aboutit à leur sublimation.

Enfin, sous $P > P_{cr}$ (par exemple sous P_3 ; point *k*) l'échauffement des cristaux après leur fusion (point *l*) conduit la substance à l'*état surcritique*. En utilisant ce terme, on ne fait que souligner que dans ce domaine (par exemple au point *m*) le liquide et le gaz sont indiscernables.

Plus la pression est grande, plus élevées sont les températures de fusion, de vaporisation et de sublimation. Un petit nombre de substances (dont H_2O et Bi) font l'exception : l'élévation de la pression entraîne dans ce cas une chute de la température de fusion.

On a examiné le plus simple des diagrammes de phase. Si une substance donnée possède non pas une mais plusieurs modifications, le diagramme se compliquera, car à chaque nouvelle phase correspondra un nouveau domaine.

Dans la suite de transformations « solide→liquide→gaz » la succession directe ou inverse ne constitue pas un phénomène général. On a vu que dans certains cas l'échauffement de la substance s'effectue dans les conditions entraînant un passage direct du corps solide à l'état gazeux. L'interruption de cette suite peut être également due aux effets chimiques. C'est ainsi que l'échauffement des cristaux $MgCO_3$ déclenche à une température déterminée (qui est d'autant plus élevée que la pression de CO_2 est grande) sa décomposition en MgO et CO_2 (et non pas sa fusion). On ne peut de même faire passer NO_2 de l'état gazeux à l'état liquide et cristallin ; le refroidissement (compression) aboutit à l'apparition d'une autre substance, N_2O_4.

Revenons à l'état gazeux. Plus la température est élevée et plus la pression est basse, plus le mouvement des particules gazeuses est libre. A la limite, pour $P \to 0$, l'interaction entre les particules s'avère négligemment petite de même que leur volume devant celui occupé par le gaz. Ce gaz est dit *parfait*.

L'interdépendance de la pression P, de la température T et du volume V d'un gaz parfait se décrit par une équation générale, appelée *équation de Clapeyron-Mendéléïev*

$$PV = nRT, \qquad \text{(IV.1)}$$

où n est le nombre de moles de gaz dans le volume V ;

T la température absolue ;

R la constante universelle des gaz.

Pour une mole

$$Pv = RT, \tag{IV.2}$$

où v est le volume molaire.

Dans les conditions de pressions modérées et hautes et de basses températures, c'est-à-dire quand la compression est réalisée aux dépens du volume non occupé par les particules mêmes, l'équation (IV.2) doit être remplacée par l'équation

$$P(v - b) = RT, \tag{IV.3}$$

où le terme correctif b tient compte du volume propre des molécules (*covolume*) et de la répulsion réciproque à de petites distances. L'équation $P(V - b) = \text{const}$ peut être appelée équation de Lomonossov, qui indiqua le premier que « . . . la densité de l'air * comprimé fortement n'est pas proportionnelle à son élasticité » en attribuant ce fait aux dimensions finies des particules. De fait, c'est seulement en posant $b = 0$ qu'on obtient à une température donnée $PV = \text{const}$ ou $\rho = \text{const}' \cdot P$, où ρ est la densité du gaz.

En outre, dans un gaz non parfait, on ne peut ne pas tenir compte des forces d'attraction mutuelle des molécules, c'est-à-dire qu'on est obligé à se servir de l'équation

$$(P + P_{\text{int}})(v - b) = RT, \tag{IV.4}$$

où le terme correctif P_{int}, tenant compte de l'attraction mutuelle des molécules, est appelé *pression interne* ou *pression de cohésion*. L'équation (IV.4), où ce terme est considéré comme directement proportionnel au carré de la densité, est dénommée *équation de Van der Waals*. C'est l'une des premières et des plus connues *équations d'état des gaz réels*. Il a été proposé plus de deux cents équations semblables. Ce grand nombre témoigne de la complexité d'une description précise des propriétés des gaz réels.

Si l'on communique au gaz une énergie tellement grande que ses molécules se mettent à libérer des électrons, on aura dans l'espace occupé par le gaz des particules chargées aussi bien positivement que négativement. Il se produit une *ionisation thermique* qui a pour effet que le gaz devient un conducteur électrique et passe à l'*état de plasma*. Il n'y a pas de grande différence entre le gaz et le plasma. Mais elle se manifeste quand la substance est soumise à l'action du champ électrique ou magnétique. Le mouvement des particules dans le plasma devient alors ordonné.

2. Interaction entre les molécules. Dans l'étude des propriétés de différentes substances, à côté des interactions intramoléculaires conditionnées par l'action des forces de valence (chimiques) et qui se caractérisent par la saturabilité, d'importants effets énergétiques et

* Dans la première moitié du XVIIIe siècle le seul gaz connu était l'air.

la spécificité, il faut tenir compte des interactions entre les molécules de la substance. Dans les phénomènes de dilatation des gaz, de condensation, d'absorption et nombre d'autres processus, ce sont les forces intermoléculaires qui se manifestent. On les appelle communément *forces de Van der Waals*. On explique par leur existence la différence entre les gaz réels et parfaits, ainsi que le fait que la grandeur P_{int} est différente de zéro dans l'équation (IV.4).

L'interaction entre les molécules est de nature électrique. Elle diffère de l'interaction chimique en ce qu'elle se manifeste à des distances sensiblement plus grandes et se caractérise par l'absence de saturabilité et de spécificité ainsi que par de petites énergies. A titre d'appréciation de ces dernières mentionnons que la chaleur de condensation de la vapeur en liquide, qui caractérise l'énergie d'interaction des molécules de la vapeur, est relativement petite (par exemple pour HI elle est d'environ 5 kcal/mole). Dans les liquides l'ordre de grandeur de l'énergie de forces intermoléculaires est le même. Par contre, l'énergie d'interaction chimique est beaucoup plus grande (c'est ainsi que l'énergie de liaison H—I dépasse 70 kcal/mole).

A des distances r relativement grandes entre les molécules, quand les enveloppes électroniques ne se recouvrent pas, il ne se manifeste que des *forces d'attraction*.

Si les molécules sont polaires, il apparaît une interaction électrostatique entre ces dernières, qui porte le nom d'*effet d'orientation*. Cet effet est d'autant plus grand qu'important est le moment dipolaire μ des molécules. L'élévation de la température doit abaisser l'effet d'orientation, car l'agitation thermique tend à désorganiser l'orientation mutuelle des molécules. L'attraction des molécules polaires diminue rapidement avec la distance intermoléculaire. La théorie (Keesom, 1912) donne pour le cas le plus simple une énergie de *forces d'orientation* ou *forces de Keesom* :

$$U_{\bullet:} = -2\mu^4 N_0/3RTr^6, \qquad \text{(IV.5)}$$

où N_0 est le nombre d'Avogadro ;
R la constante universelle des gaz ;
T la température absolue.

Cette équation est très précise à hautes températures et sous faibles pressions, quand la distance entre les dipôles est beaucoup supérieure à la longueur du dipôle.

Si les molécules ne sont pas polaires, l'effet d'orientation ne se manifeste pas. Mais en tombant dans le champ des particules voisines (molécules, atomes, ions) les molécules non polaires se polarisent. Il y apparaît un moment dipolaire induit. L'*effet inductif* est d'autant plus important que la molécule se déforme facilement. L'énergie d'interaction entre ces molécules s'accroît avec l'augmentation de μ et décroît rapidement avec l'accroissement de r, mais elle ne dépend pas de la température, car l'induction des dipôles s'effectue

pour toute disposition spatiale des molécules. La théorie (Debye, 1920) fournit pour l'énergie de *forces de polarisation* (de *déformation*) ou *forces de Debye* de deux molécules polaires identiques la relation

$$U_{\text{pol}} = -2\alpha\mu^2/r^6, \qquad \text{(IV.6)}$$

où α est la polarisabilité.

L'attraction intermoléculaire ne se réduit pas à ces deux termes. Les forces de polarisation et d'orientation ne constituent qu'une partie de l'attraction de Van der Waals (et, pour un grand nombre de composés, sa plus petite partie). Pour des substances telles que Ne et Ar les deux termes sont nuls (les particules de ces substances sont non polaires et leurs enveloppes électroniques sont très rigides). Néanmoins, les gaz rares se condensent. C'est le témoignage de l'existence d'encore une composante des forces intermoléculaires. Quelle est sa nature?

Soient deux atomes de gaz rare. Si l'on considère la répartition statistique des charges entre ces atomes, ils ne doivent pas exercer d'influence l'un sur l'autre. Or, l'expérience et la mécanique quantique affirment que dans toutes conditions (y compris au zéro absolu de température) les particules engagées dans l'atome se trouvent en mouvement continu. Au cours de ce mouvement des électrons la répartition des charges au sein de l'atome devient dissymétrique et il apparaît des dipôles instantanés. Avec le rapprochement des molécules le mouvement de ces dipôles instantanés cesse d'être indépendant et déclenche l'attraction. L'interaction entre les dipôles instantanés est la troisième source de l'attraction mutuelle des molécules. Cet effet dont la nature est quantique, porte le nom d'*effet de dispersion*, car les fluctuations des charges électriques engendrent également la dispersion de la lumière: variation de la réfraction avec la longueur d'onde. La théorie des forces de dispersion a été développée par London en 1930. De ce qui vient d'être exposé il s'ensuit que les *forces de dispersion* ou *forces de London* agissent entre les particules de toute substance. On peut exprimer de façon approchée l'énergie de ces particules par l'équation

$$U_{\text{disp}} = -3h\nu_0\alpha^2/4r^6, \qquad \text{(IV.7)}$$

où h est la constante de Planck;

ν_0 la fréquence des oscillations associée à l'énergie de point zéro E_0 (c'est-à-dire à l'énergie à $T = 0$);

α la polarisabilité.

L'énergie de point zéro d'une particule oscillante s'exprime par la relation $E_0 = h\nu_0/2$. De façon approchée, on peut poser que $h\nu_0$ est égal à l'énergie d'ionisation.

Le *Tableau 22* fournit les composantes des forces de Van der Waals pour quelques substances. Ces données témoignent que a) l'effet de dispersion est important et joue un rôle essentiel pour les molécules

Tableau 22

Valeurs de $Ur^6 \cdot 10^6$ (erg·cm^6) caractérisant les interactions d'orientation, de polarisation et de dispersion entre les molécules identiques

Molécules	Interaction		
	d'orientation	de polarisation	de dispersion
CO	0,0034	0,057	67,5
HCl	18,6	5,4	105
HBr	6,2	4,05	176
HI	0,35	1,68	382
NH_3	84	10	93
H_2O	190	10	47

non polaires et faiblement polaires; b) dans le cas des molécules fortement polaires la contribution de l'effet d'orientation est importante et c) l'effet inductif est généralement peu sensible. Il ne devient important que quand les molécules polaires coexistent avec des molécules fortement polarisables. C'est ainsi que le nitrobenzène du fait de l'interaction de polarisation forme avec le naphtalène le composé moléculaire $C_6H_5NO_2 \cdot C_{10}H_8$. De tels composés sont très nombreux.

En additionnant les énergies des forces d'orientation, de polarisation et de dispersion et en groupant toutes les constantes en conformité avec les équations (IV.5), (IV.6) et (IV.7), on obtient l'énergie de l'attraction intermoléculaire

$$U_{att} = -(n/r^6), \qquad \text{(IV.8)}$$

où $n = (2\mu^4 N_0/3RT) + 2\alpha\mu^2 + (3\alpha^2 h\nu_0/4)$.
Donc, les forces attractives sont inversement proportionnelles à la distance intermoléculaire à la septième puissance.

Pour de petites distances entre les molécules, quand leurs enveloppes électroniques se recouvrent fortement, c'est-à-dire quand la répulsion électrostatique des noyaux et des électrons devient supérieure à leur attraction mutuelle, c'est l'action de *forces de répulsion* qui se manifeste. Beaucoup de faits témoignent de l'existence de ces forces, en particulier la faible compressibilité des liquides et des solides.

En première approximation, l'énergie de répulsion des molécules peut être exprimée par l'équation

$$U_{rép} = m/r^{12}, \qquad \text{(IV.9)}$$

qui est analogue à (IV.8); m est ici une constante positive, la *constante de répulsion*. Il s'ensuit de l'équation (IV.9) que les forces de répulsion commencent à se manifester à de très petites distances et s'accroissent très rapidement avec la diminution de r.

L'énergie totale d'interaction des molécules est égale à

$$U = U_{att} + U_{rép} \qquad (IV.10)$$

ou, conformément à (IV.8) et (IV.9), à

$$U = -(n/r^6) + (m/r^{12}). \qquad (IV.11)$$

C'est la *formule de Lennard-Jones* (1924) *. Les courbes de la figure 117 correspondent à cette formule. Le minimum sur la courbe résultante correspond à l'énergie d'interaction des molécules U_0 ainsi

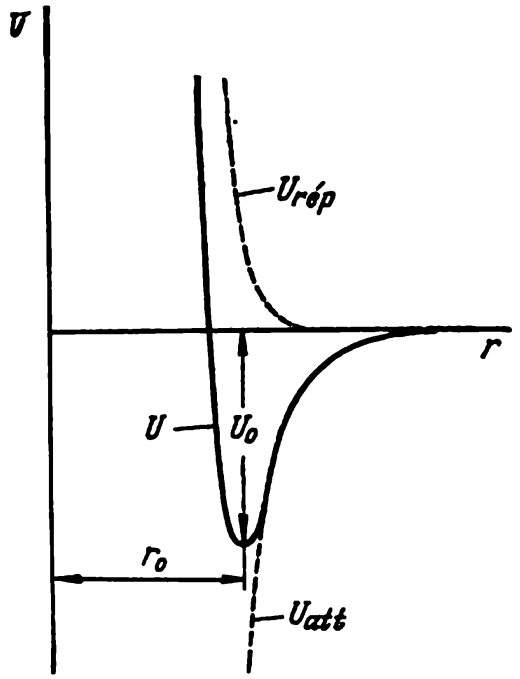


Fig. 117. Courbes d'énergie potentielle de l'interaction intermoléculaire

qu'à la distance d'équilibre r_0 entre les molécules. Ces courbes rappellent celles qui caractérisent la variation de l'énergie de l'interaction des ions avec la distance qui les sépare (v. fig. 96). Cependant, les graphiques des figures 96 et 117 diffèrent sensiblement sous l'angle quantitatif, vu que les échelles des valeurs de U et r de même que les expressions de variation de U_{att} et $U_{rép}$ avec r sont différentes.

* Il faut noter deux circonstances: 1° l'équation (IV.11) ne peut être considérée que comme une première approximation, car pour r de l'ordre de 1 Å les équations (IV.5)-(IV.7) deviennent imprécises; 2° l'exposé fait plus haut n'est pas absolument applicable aux sels et aux métaux fondus.

CHAPITRE PREMIER

ÉTAT CRISTALLIN

1. Particularités de l'état cristallin. Le mot «cristal» évoque toujours l'image d'un polyèdre d'une forme ou de l'autre. Toutefois, les substances cristallines ne se caractérisent pas seulement par l'aptitude à donner des édifices de forme déterminée. La propriété essentielle des corps cristallins est leur *anisotropie* ou la *nature vectorielle des propriétés* se manifestant par la variation d'une série de propriétés (résistance à la rupture, conductibilité thermique, compressibilité, etc.) avec la direction dans le cristal.

Eclairons-le par un exemple. On peut fabriquer à partir du verre une figure absolument identique à celle du cristal du calcite $CaCO_3$. Toutefois, la différence entre le cristal et son modèle en verre sautera aussitôt aux yeux : le calcite présente le phénomène de la double réfringence (*v. Annexe IV*). Il est possible, d'autre part, de tailler une sphère de sel gemme dont l'aspect extérieur ne diffère pas de celle en verre. Or, une simple expérience permet de montrer que cette sphère est fabriquée avec une substance cristalline. A cette fin il faut chauffer la sphère et la placer sur une plaque en paraffine. Par suite de la conductibilité thermique variée du cristal de NaCl suivant les différentes directions la paraffine fondra de façon irrégulière autour de la sphère.

Il est utile de s'arrêter brièvement sur quelques particularités de la forme des cristaux.

La forme des cristaux est étudiée par la *cristallographie géométrique*. Cette branche de la science a commencé à se développer au XVIIIe siècle. Deux lois se trouvent à sa base : la *loi de constance des angles dièdres* et la *loi des caractéristiques entières*.

Selon la première loi, découverte en 1783 par le minéralogiste français Jean-Baptiste Romé de l'Isle, *dans tous les cristaux de la même substance les angles formés par les faces correspondantes sont égaux*. C'est ainsi que dans les cristaux du chlorure de sodium les angles dièdres valent 90°. La loi de la constance des angles dièdres ne signifie pas que les cristaux de la même substance prennent toujours la même forme. On peut l'illustrer sur l'exemple des cristaux

du quartz (fig. 118) *. Bien que les cristaux représentés sur la figure 118 aient des formes différentes, les angles formés par des faces correspondantes (par exemple *a* et *b* ou *b* et *c*) y sont toujours les mêmes.

On utilise en cristallographie des systèmes de coordonnées spéciaux qu'on place dans le cristal étudié en se conformant à des règles déterminées. Elles se réduisent, en général, au choix en qualité d'axes de coordonnées d'axes de symétrie. En cas d'absence de ces derniers, on mène les axes de coordonnées parallèlement aux arêtes du cristal. L'origine des coordonnées partage en deux les tronçons des axes se trouvant à l'intérieur du cristal. Les systèmes de coordonnées cristallographiques sont souvent non rectangulaires.

Selon la loi des caractéristiques entières, découverte en 1784 par minéralogiste français Haüy, *les faces du cristal sont toujours orientée*

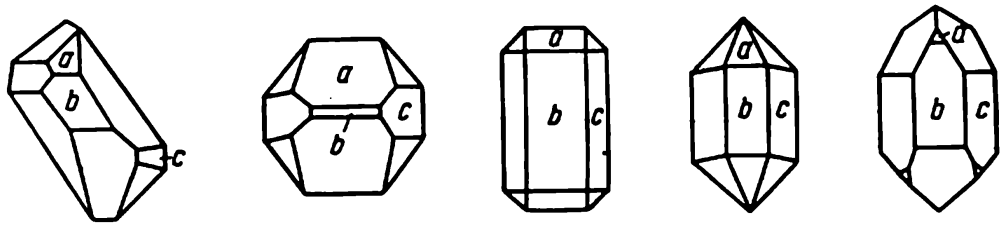


Fig. 118. Différentes formes des cristaux du quartz

dans l'espace de manière que les segments interceptés sur les trois axes de coordonnées du cristal par une face se rapportent aux segments interceptés sur les mêmes axes par l'autre face comme des nombres entiers. Haüy expliqua cette loi par le fait que les cristaux sont construits avec des particules aux formes polyédriques. La figure 119 représente comment se forme une face du cristal composé de cubes, tandis que la figure 120 montre que deux faces construites sur la base de cubes du cristal peuvent intercepter sur l'axe des *z* des segments *OC* et *OC'* se rapportant l'un à l'autre comme 2 : 1.

La découverte par Haüy de la loi des caractéristiques entières, témoignant de la structure discontinue de la matière, avait précédé les études de Dalton dont les conceptions ont été influencées par cette loi. L'établissement de cette loi peut être considéré comme l'une des plus importantes étapes dans le développement de conceptions atomiques et moléculaires.

Il va de soi que les particules dont sont constitués les cristaux — les atomes, les ions ou les molécules — ne sont pas des cubes ou des parallélépipèdes. Mais, comme on le verra plus loin, elles se disposent dans les cristaux suivant un ordre régulier en formant le *réseau cristallin* qu'on peut considérer comme étant constitué de *mailles*

* La figure 118 est empruntée à l'ouvrage de G. Boky. *Cristallochimie* (Г. Б. Бокий. *Кристаллохимия*. « Наука », M., 1971). Boky a indiqué que ce dessin est la reproduction de celui figurant dans la monographie de Romé de l'Isle (1783).

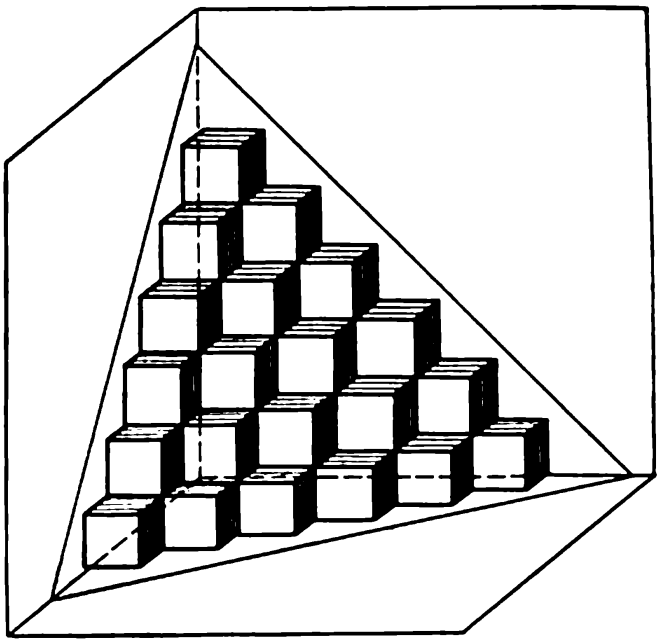


Fig. 119. Formation d'une face du cristal octaédrique sur la base de cellules en forme de cube

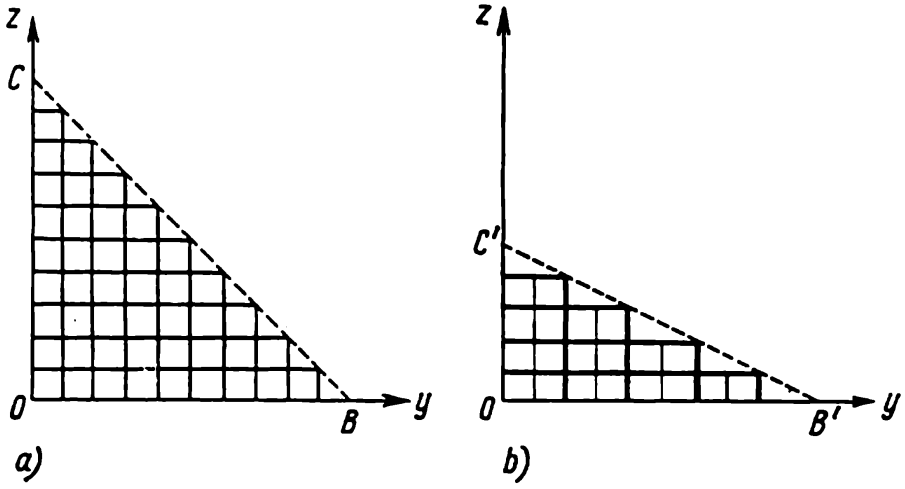


Fig. 120. Illustration de la loi des nombres entiers. Les segments OC et OC' interceptés sur l'axe des z par les faces CB et $C'B'$ sont dans le rapport de 2:1

élémentaires ayant la forme de parallélépipèdes. La loi des caractéristiques entières a fourni un système commode de notations des faces cristallines. A chaque face on affecte un groupe de longueurs inverses de segments interceptés par cette face sur les axes des x, y et z. Les longueurs sont exprimées en unités relatives, égales aux segments interceptés sur des axes correspondants par l'une des faces (*face unitaire*). Ces notations sont appelées *indices de Miller*. La figure 121 donne les indices de Miller pour des faces de cristaux cubiques et octaédriques (le signe moins s'écrit ici au-dessus du chiffre).

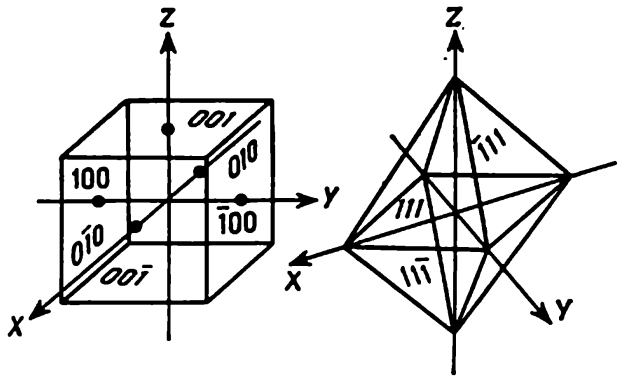


Fig. 121. Indices de Miller des faces de cristaux cubique et octaédrique

Malgré la grande variété de formes de cristaux ils peuvent être classés de façon rigoureuse et unique. Cette systématisation a été introduite dans la science dans les travaux de l'académicien russe Axel Gadoline (1867). Elle s'appuie sur les particularités de la symétrie des cristaux.

Les figures géométriques symétriques possèdent un ou plusieurs *éléments de symétrie*, elles ont des centres, des axes ou des plans de

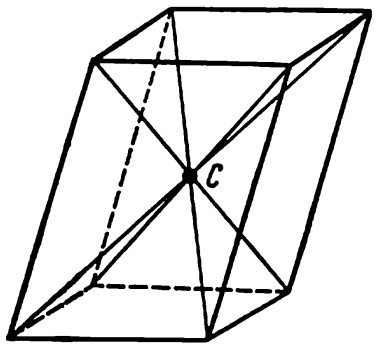


Fig. 122. Figure possédant un centre de symétrie C

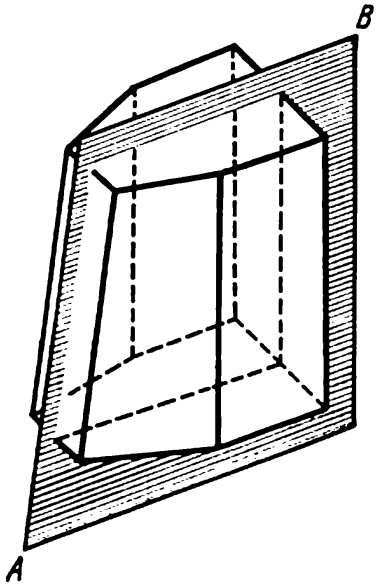


Fig. 123. Figure possédant un plan de symétrie AB

symétrie. On appelle *centre de symétrie* le point C qui divise en deux parties égales toute droite passant par ce point et limitée par les intersections avec les faces de la figure (fig. 122). Le *plan de symétrie* (ou *miroir*) coupe la figure en deux parties dont chacune est l'image dans le miroir de l'autre (fig. 123). On appelle *axe de symétrie* une ligne autour de laquelle une rotation de 360° fait coïncider la figure

avec elle-même n fois (fig. 124). Le nombre n est l'*ordre d'axe*. On distingue les axes du deuxième, troisième, etc., ordre (les axes du premier ordre ne seront pas considérés ; ces axes sont propres à toute figure, car la rotation de 360° autour d'une ligne quelconque aboutit à la coïncidence). Outre les axes ordinaires de symétrie, il existe des *axes d'inversion* et de *rotation-réflexion*. En présence de ces axes la

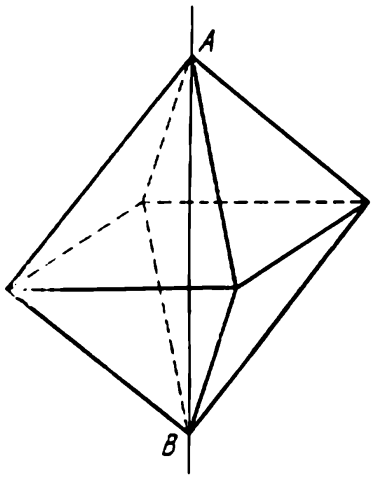


Fig. 124. Figure possédant un axe de symétrie AB ($n=4$)

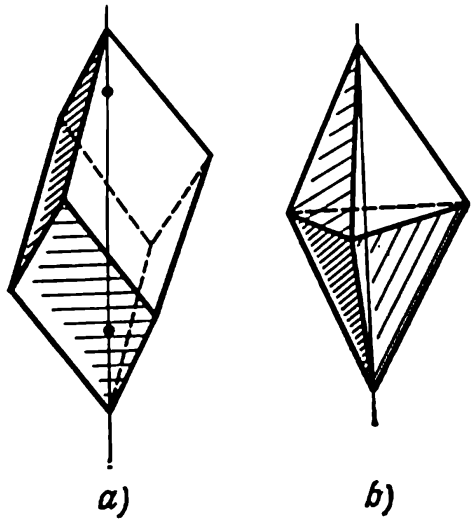


Fig. 125. Figures possédant un axe de rotation-réflexion (*a*) et un axe d'inversion (*b*)

coïncidence de la figure avec elle-même est réalisée par rotation autour de l'axe avec pivotement de 180° autour d'un autre axe perpendiculaire au premier (inversion) ou avec réflexion sur le miroir. La figure 125 fournit des exemples de figures possédant ces axes de symétrie.

En 1867, Gadoline a donné une démonstration mathématique de l'existence de 32 classes de symétrie de formes cristallines, chacune se caractérisant par une combinaison déterminée d'éléments de symétrie. On connaît aujourd'hui toutes les 32 classes de symétrie (au temps de Gadoline on n'en connaissait qu'environ 20).

Les classes de symétrie des cristaux sont groupées en trois catégories : *catégorie inférieure*, *catégorie moyenne* et *catégorie supérieure*. Les cristaux de la catégorie inférieure ne présentent pas d'axes d'ordre supérieur à deux ; la catégorie moyenne n'a qu'un axe d'ordre supérieur et la catégorie supérieure est munie de plusieurs axes d'ordre supérieur. Ces catégories se subdivisent en *systèmes cristallins*.

La catégorie inférieure comporte trois systèmes cristallins : les systèmes *triclinique*, *monoclinique* et *orthorhombique*. Dans les cristaux du système triclinique il n'y a ni axes ni miroirs, le centre de symétrie peut aussi disparaître (mais pas obligatoirement). Parmi les exemples de substances cristallisant dans le système triclinique citons

$K_2Cr_2O_7$ et $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Les cristaux monocliniques ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $C_4H_6O_6$, etc.) peuvent comporter un axe et un miroir, mais ils ne peuvent avoir plusieurs axes et miroirs. Du système orthorhombique ($BaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, etc.) plusieurs éléments de symétrie sont caractéristiques: plusieurs axes et miroirs.

La catégorie moyenne ou intermédiaire se subdivise en trois systèmes cristallins dénommés suivant le type de l'axe principal (axe d'ordre supérieur): système *rhomboédrique* (ou *trigonal*) [il comporte

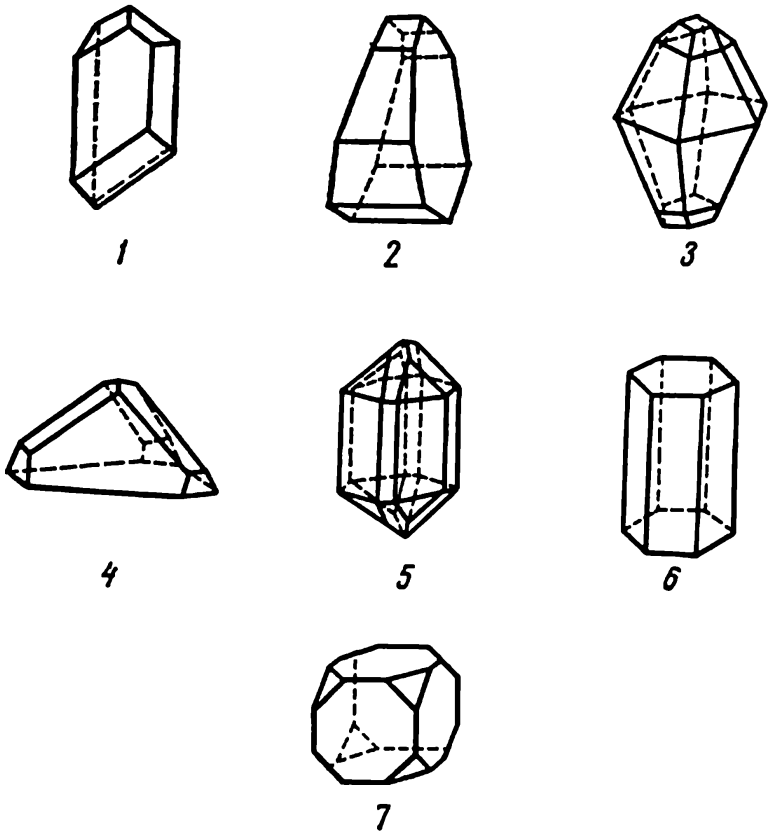


Fig. 126. Cristaux de systèmes cristallins variés

Catégorie inférieure: *1* — système triclinique [tartrate acide de strontium $Sr[COOH(CHOH)_2COO]_2$]; *2* — monoclinique (sucre lactique $C_{12}H_{22}H_{11} \cdot H_2O$); *3* — orthorhombique (soufre). Catégorie moyenne: *4*—système rhomboédrique (trihydrate du periodate de sodium $NaIO_4 \cdot 3H_2O$); *5* — tétragonal (cassitérite SnO_2); *6* — hexagonal (néphéline $NaAlSiO_4$). Catégorie supérieure: *7* — système cubique (sel gemme NaCl)

un axe du troisième ordre, exemples: calcite $CaCO_3$, dolomite $CaMg(CO_3)_2$], *tétragonal* (ou *quadratique*) (il y a un axe du quatrième ordre, exemples: SnO_2, $CaWO_4$, $PbMoO_4$) et *hexagonal* (il y a un axe du sixième ordre, exemples: quartz SiO_2, KNO_3, AgI).

La catégorie supérieure ne comprend qu'un système cristallin: le système *cubique*. Les cristaux de ce système (exemples: CaF_2, NaCl, $NaClO_3$) comportent plusieurs axes d'ordre supérieur. La figure 126 représente les cristaux appartenant aux systèmes cristallins mentionnés.

La condition nécessaire de la formation de cristaux de symétrie élevée est la symétrie des particules constituantes. Comme la majorité des molécules (en particulier, de nombreuses molécules organiques) sont dénuées de symétrie, les cristaux de symétrie élevée ne constituent qu'une petite partie des cristaux connus.

On connaît de nombreux cas quand une même substance se présente sous des formes cristallines différentes, autrement dit, diffère en structure interne et, partant, en propriétés physiques et chimiques. Ce phénomène est appelé *polymorphisme* (*polymorphie*). C'est ainsi que l'on connaît pour le dioxyde de silicium, par exemple, trois modifications ou variétés : le quartz, la tridymite et la cristobalite. A une température déterminée n'est stable qu'une variété polymorphe de la substance. C'est ainsi qu'à la température ambiante est stable le quartz, la tridymite n'étant stable qu'entre 870 et 1470° et la cristobalite, à des températures supérieures à 1470°. La transformation de la forme instable en forme stable à basse température s'effectue très lentement, la substance pouvant demeurer longtemps dans l'état instable ou, comme l'on dit, l'état *métastable* *.

De nombreuses substances gazeuses dans les conditions ordinaires se transforment une fois refroidies en cristaux de formes variées. Ces dernières décennies, à l'occasion d'études menées sous de hautes pressions, on a souvent constaté qu'à ces hautes pressions la formation de cristaux se résout également en plusieurs modifications. On peut donc conclure que le polymorphisme est un phénomène fort répandu. C'est ainsi qu'il s'est avéré qu'il y a 7 variétés de KNO_3 8 variétés de Na_2SO_4, 16 variétés du naphtalène.

On observe de même fréquemment parmi les corps cristallins le phénomène d'*isomorphisme*, propriété des atomes, des ions ou des molécules de se substituer les uns aux autres dans le réseau cristallin en formant des cristaux mixtes. C'est ainsi, par exemple, que les cristaux incolores d'alun d'aluminium et de potassium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ et les cristaux violets d'alun de chrome et de potassium $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ présentent une même forme octaédrique. Si l'on prépare une solution contenant ces deux substances, puis si l'on procède à son évaporation, il se précipitera des cristaux contenant de l'aluminium et du chrome. Le même phénomène s'observe après évaporation de la solution contenant $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ et $RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Les cristaux mixtes sont des mélanges absolument homogènes de substances solides, ce sont des *solutions solides*

---

* L'expression « état métastable » désigne l'état d'un système instable qui, toutefois, peut se maintenir durant un temps assez long. Par exemple, dans le mélange d'hydrogène et d'oxygène (gaz tonnant) à la température ambiante la réaction ne se manifeste pas, mais celle-ci est aussitôt déclenchée par la moindre étincelle. Le mélange de H_2 et O_2 se trouve à la température ambiante dans un état métastable.

de substitution. On peut donc dire que l'*isomorphisme est la faculté de former des solutions solides de substitution.*

On a donné des exemples d'isomorphisme le plus parfait, les substances étant apparentées par la composition chimique comme par le type de liaison chimique, la forme des cristaux, la structure, la valence des éléments et les dimensions des particules qui s'y substituent les unes aux autres.

Si ces similitudes ne sont pas toutes respectées ou, à plus forte raison, si seulement l'une d'elles, par exemple l'isostructure, est respectée, l'isomorphisme est alors imparfait (ce qui, en particulier, peut se traduire par une miscibilité limitée) ou, en général, ne se manifeste pas. C'est ainsi que $SrSO_4$ et KBF_4 sont des substances dont l'isomorphisme est imparfait. Les cristaux NaCl et KCl ne sont pas isomorphes, bien que le type de liaison, la composition chimique, la forme et la structure y soient identiques; la différence entre les rayons de Na^+ et K^+ se fait ainsi sentir. La différence entre les rayons atomiques et le type de liaison chimique explique le non-isomorphisme de CuCl et CuZn dont la structure et la forme sont identiques. Bien que $r_{Na^+} \approx r_{Cu^+}$, NaCl et CuCl sont non isomorphes; la similitude est perturbée par la grande différence dans les caractéristiques polarisantes des cations.

2. Etude de la structure des cristaux. La forme régulière des cristaux est due à l'arrangement ordonné des particules constitutives — atomes, ions ou molécules. Cet arrangement peut être représenté sous forme de réseau cristallin, motif spatial formé de lignes droites s'entrecoupant. Aux points d'intersection, appelés *nœuds du réseau*, se disposent les centres de particules constituant le cristal. Ces représentations de la structure de corps cristallins ont été conçues par nombre de chercheurs et, en particulier, par Lomonossov qui les a utilisées pour expliquer les propriétés du salpêtre. Cependant, la démonstration de cette hypothèse et l'étude de la structure interne des cristaux ne sont devenues possibles qu'au XXe siècle après qu'en 1912, Laue, Fridrich et Knipping avaient découvert le phénomène de diffraction des rayons X sur lequel se fonde *l'analyse structurale aux rayons X.*

La longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les dimensions des atomes. Aussi le cristal composé de particules en arrangement ordonné constitue-t-il un réseau de diffraction naturel pour les rayons X.

Etudions la traversée d'un cristal par un faisceau de rayons X monochromatiques * de longueur d'onde λ. En raison du grand pouvoir de pénétration du rayonnement Röntgen sa majeure partie passe à travers le cristal. Mais une partie du rayonnement se réfléchit sur

* On appelle *monochromatique* un rayonnement composé de rayons de même longueur d'onde.

les plans dans lesquels se disposent les atomes constituant le réseau cristallin (fig. 127). Les rayons réfléchis interfèrent engendrant des amplifications ou des extinctions mutuelles. Il est évident que l'effet d'interférence est fonction de la différence de marche δ des rayons réfléchis sur les plans parallèles. L'amplification s'observe au cas où δ serait égale à un nombre entier de longueurs d'onde. Les ondes réfléchies seront alors en phase. Comme il s'ensuit de la figure 127, le rayon S_1 réfléchi sur le plan d'atomes P_1 parcourt un moindre chemin que le rayon S_2 réfléchi sur le plan voisin P_2; la différence

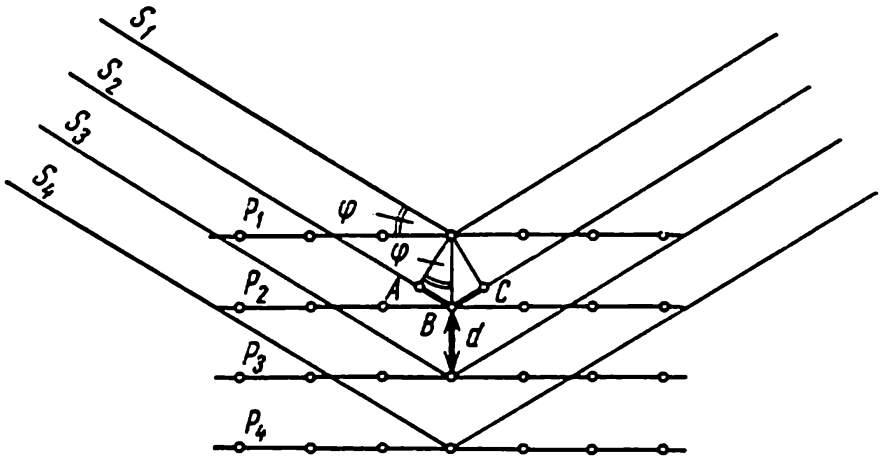


Fig. 127. Graphique illustrant l'équation de Bragg-Wulff

de ces chemins δ est égale à la somme de deux segments AB et BC. Comme $AB = BC = d \sin \varphi$, $\delta = 2d \sin \varphi$ (où d est la distance entre les plans de réflexion et φ, l'angle formé par le rayon incident et le plan). L'amplification du rayonnement réfléchi se produit à la condition que

$$n\lambda = 2d \sin \varphi, \qquad \text{(IV.12)}$$

où n est un nombre entier.

L'équation (IV.12) déduite simultanément et indépendamment en 1913 par le physicien anglais William Lawrence Bragg et par le cristallographe russe Youri Wulff est la relation fondamentale utilisée pour la détermination de la structure des cristaux.

Si le cristal est orienté par rapport au rayon X incident de manière que la relation (IV.12) soit satisfaite, il est alors possible d'observer la réflexion du rayon. Si, par contre, la condition (IV.12) n'est pas remplie, il n'y aura pas de réflexion. C'est ainsi que pour δ égale à la mi-longueur d'onde les rayons réfléchis par les plans voisins P_1 et P_2 sont en opposition de phase et s'annulent mutuellement; si $\delta = 3/2\ \lambda$ le rayon réfléchi sur le plan P_1 est annulé par le rayon venant du plan P_3, etc.

Il est évident que l'on peut faire passer par les atomes du réseau cristallin un grand nombre de plans. Toutefois, comme il découle de

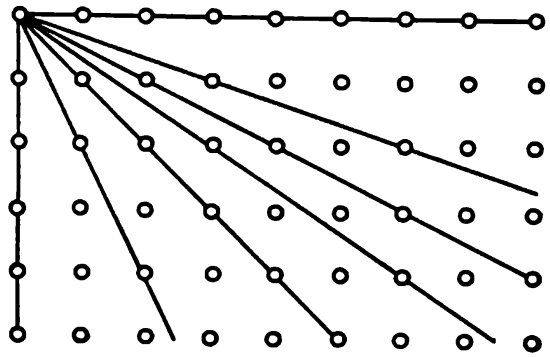


Fig. 128. Plans passant par les atomes d'un réseau cristallin

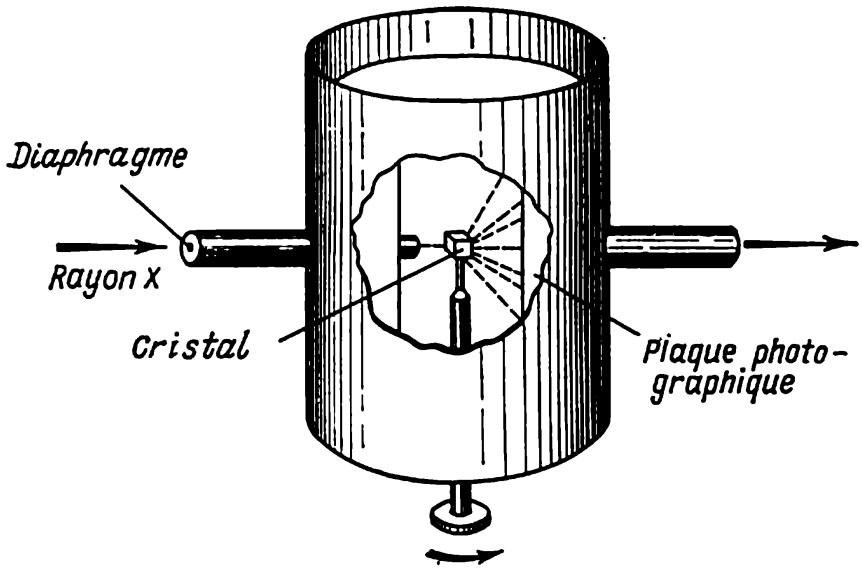


Fig. 129. Représentation schématique de la chambre servant à l'obtention des radiogrammes par la méthode du cristal tournant

la figure 128, la densité de remplissage d'atomes de nombreux plans n'est pas grande, la réflexion sur ces derniers sera donc faible. En outre, pour des distances entre les plans voisins d inférieures à $\lambda/2$, l'équation (IV.12) ne se vérifie pour aucune valeur de φ. Donc, seuls quelques plans fournissent des réflexions intenses. L'intensité de la réflexion est variable. Elle est fonction du nombre d'atomes se rapportant à l'unité de surface du plan de réflexion ainsi que du pouvoir diffusif d'une espèce donnée d'atomes.

Pour l'analyse structurale aux rayons X des cristaux on utilise souvent la *méthode du cristal tournant*. Dans cette méthode le cristal est fixé au centre d'une chambre cylindrique sur la face intérieure de laquelle on applique un film photographique (fig. 129). Un mouvement d'horlogerie fait tourner lentement le cristal. Ensuite un rayonnement X monochromatique orienté perpendiculairement à l'axe de rotation traverse la chambre.

Dans les positions du cristal qui remplissent la condition (IV.12) le rayonnement X est réfléchi et enregistré par le film. On obtient ainsi un radiogramme composé d'une série de points dont chacun est la trace du rayon réfléchi. Pour obtenir la structure, on prend plusieurs clichés pour des orientations différentes du cristal par rapport à l'axe de rotation.

Comme dans la méthode de diffraction électronique, on peut utiliser pour le déchiffrement des clichés le procédé d'exploration par tâtonnement ; il a été utilisé lors des premières études en ce domaine. On adopte pour la substance étudiée une certaine structure et en se référant à la relation (IV.12), on calcule son radiogramme qui est

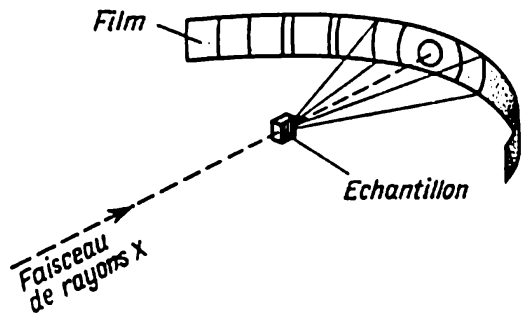


Fig. 130. Schéma montrant comment s'obtient le diagramme de poudre (de Debye-Scherrer)

ensuite comparé à celui obtenu expérimentalement. De plus, on tient compte de l'intensité des différentes réflexions. Il est évident que ce procédé n'est applicable qu'aux cas où la structure de la substance serait suffisamment simple. Pour l'établissement des structures compliquées, on recourt à d'autres procédés qu'on ne peut exposer ici ; dans nombre de cas le déchiffrement des radiogrammes est un problème très compliqué et les calculs qui y sont associés s'avèrent particulièrement laborieux. Actuellement, ils sont effectués au moyen des calculatrices électroniques.

Il est souvent difficile d'obtenir des cristaux suffisamment grands de la substance pour des études par la méthode du cristal tournant. Dans ce cas on recourt à la *méthode des poudres* (*méthode de Debye-Scherrer*). Dans cette méthode le rayon X (fig. 130) traverse un échantillon composé de cristaux très menus comprimés de la substance étudiée. Dans le grand nombre de cristaux extrêmement fins on a toujours la chance de rencontrer ceux dont les orientations satisfont à l'équation (IV.12) ; ces cristaux fourniront des réflexions. Les radiogrammes ainsi obtenus sont appelés *diagrammes de poudre* (*diagrammes de Debye-Scherrer*). La méthode des poudres simplifie le montage de l'expérience, mais son déchiffrement est, en général, plus compliqué. Pour certaines espèces de cristaux l'établissement de la structure complète par cette méthode est impossible.

La réflexion des rayons X sur les atomes est le fait de l'interaction entre le rayonnement et les électrons. Donc, les centres d'atomes déterminés par l'analyse aux rayons X sont des « centres de gravité » des enveloppes électroniques. Pour les atomes à électrons multiples ces centres coïncident pratiquement avec les noyaux, toutefois, pour des atomes légers la position des noyaux peut varier sensiblement. La position des ions hydrogène, les protons, ne possédant pas d'enveloppes électroniques, est absolument indécelable par l'analyse structurale aux rayons X. Pour résoudre ce problème, on recourt à l'étude par la *diffraction des neutrons*. La source de neutrons est un réacteur atomique. A la différence des rayons X, les neutrons n'interagissent pas avec des électrons appariés *, mais ils sont réfléchis par les noyaux atomiques.

On utilise également pour l'étude de la structure des cristaux la diffraction électronique. Comme les électrons sont retenus par la substance beaucoup plus fortement que les rayons X, l'étude des solides par la méthode de diffraction électronique est menée avec des couches très fines de substance ou bien la diffraction des électrons est étudiée avec des rayons réfléchis sur la surface de la substance. Cette dernière méthode est d'un grand intérêt pour l'étude de la structure de fines couches superficielles, par exemple les films d'oxydes, de nitrures et d'autres composés recouvrant les métaux.

Actuellement, plusieurs dizaines de milliers de substances cristallines ont révélé leur structure grâce aux méthodes d'analyse cristallographique et chaque mois de nouvelles données sont ainsi obtenues. A l'aide de ces méthodes on est arrivé d'établir en gros la structure moléculaire, vraisemblablement la plus compliquée de toutes les structures existant dans la nature, celle de la substance héréditaire des organismes vivants.

3. Types de réseaux cristallins. Les réseaux cristallins se subdivisent en plusieurs types suivant l'espèce des particules situées aux nœuds du réseau et la nature de la liaison les associant.

Aux nœuds des réseaux cristallins *atomiques* se trouvent des atomes neutres reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Le nombre de substances à réseau atomique est relativement petit. C'est le cas du diamant, du silicium, des combinaisons de certains éléments avec le carbone et le silicium (les carbures et les siliciures). Dans ces solides tous les atomes sont liés de façon identique l'un à l'autre. Il est impossible d'identifier dans la structure du cristal atomique des molécules individuelles, tout le cristal peut être assimilé à une molécule géante unique. Puisque les liaisons covalentes sont très solides, les substances à réseau atomique sont toujours

* Le neutron est exempt de charge électrique, mais il possède un moment magnétique, aussi intéragit-il avec les moments magnétiques de spin des électrons non appariés. Le moment magnétique résultant d'une paire d'électrons est nul.

dures, difficilement fusibles et peu volatiles; elles sont pratiquement insolubles.

Dans les réseaux cristallins *moléculaires* on trouve des molécules aux nœuds de ces derniers. La plupart des substances à liaison covalente constituent des cristaux de ce type. L'hydrogène, le chlore, le dioxyde de carbone solides, qui sont des gaz aux températures ordinaires, présentent des réseaux moléculaires. Les cristaux de la plupart des substances organiques appartiennent également à ce type. Donc, les substances à réseau cristallin moléculaire sont très nombreuses. Les molécules situées aux nœuds du réseau sont liées par des forces intermoléculaires (la nature de ces forces a été passée en revue plus haut). Comme les forces intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que les forces de la liaison chimique, les cristaux moléculaires sont facilement fusibles, se caractérisent par une forte volatilité et leur dureté n'est pas grande. Les températures de fusion et d'ébullition sont particulièrement basses pour les substances dont les molécules ne sont pas polaires. C'est ainsi que les cristaux de la paraffine sont très moux et ceci nonobstant le fait que les liaisons covalentes C—C de molécules carbonées engagées dans ces cristaux, sont aussi fortes que les liaisons du diamant. Les cristaux formés par des gaz rares doivent également être rattachés aux cristaux moléculaires composés de molécules monoatomiques, vu que les liaisons de valence ne jouent aucun rôle dans la formation de ces cristaux et que les liaisons interparticulaires y sont de même nature que dans les autres cristaux moléculaires; c'est la raison de la valeur relativement grande de la distance interatomique dans ces cristaux.

Les réseaux cristallins *ioniques* aux nœuds desquels se placent alternativement des ions positifs et négatifs sont propres aux combinaisons d'éléments se différenciant fortement par leur électronégativité. Les représentants types de cette classe de substances sont les fluorures de métaux alcalins. Comme dans le cas des réseaux atomiques on ne peut identifier dans les cristaux ioniques des molécules individuelles (il n'existe pas d'interaction préférentielle d'un ion donné avec un ion quelconque de charge opposée). Tout le cristal peut être assimilé à une molécule géante unique. Les liaisons entre les ions sont solides, aussi les combinaisons ioniques possèdent-elles des températures de fusion élevées, une faible volatilité, une grande dureté, bien que quelque peu inférieure à celle des substances à réseau atomique. Il faut souligner deux circonstances. En premier lieu, la dureté et la fusibilité difficile ne sont pas uniquement associées aux forces ioniques. La dureté et la fusibilité difficile des composés ioniques sont souvent inférieures à celles des substances à réseau atomique. En second lieu, de nombreux cristaux ioniques comprennent des ions polyatomiques, tels SO_4^{2-}, NO_3^-, $[HgI_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[AlF_6]^{3-}$, etc. Tandis qu'entre les particules formant ce réseau les liaisons sont ioniques, à l'intérieur des ions complexes les atomes sont habituelle-

ment réunis par la liaison covalente. Les dimensions d'ions complexes étant grandes, en cas d'égalité de charges, les forces d'interaction entre les particules du réseau comprenant des ions polyatomiques sont beaucoup plus faibles que celles du réseau composé d'ions monoatomiques. Par suite, la température de fusion et la dureté des substances à ions polyatomiques sont plus basses. C'est ainsi, par exemple, que la température de fusion de NaCl est 801 °C, tandis que celle de $NaNO_3$ n'est que 311 °C.

Les réseaux cristallins formés par les métaux sont dits *métalliques*. Aux nœuds de ces réseaux se trouvent les ions positifs des métaux, les électrons de valence se mouvant parmi ces derniers en différentes directions. L'ensemble des électrons libres est quelquefois dénommé *gaz électronique*. Cette structure du réseau implique une grande conductibilité électrique, une conductibilité thermique et une plasticité élevées des métaux (la déformation mécanique ne provoque pas la rupture des liaisons et la destruction du cristal, puisque les ions constitutifs évoluent pour ainsi dire au sein du nuage de gaz électronique.

4. Quelques types de structures cristallines. Comme il a été mentionné, les particules dans le cristal se disposent dans un ordre déterminé en formant le réseau cristallin.

De même que les formes externes des cristaux, les réseaux cristallins peuvent être classés selon leur symétrie. Encore bien avant la mise au point de méthodes expérimentales d'étude de la structure une telle classification fut établie mathématiquement (1890) par le minéralogiste russe Evgraphe Fédorov qui montra qu'il ne peut exister pour les réseaux que 230 possibilités de combinaisons d'éléments de symétrie. Ces combinaisons ont reçu le nom de *groupes de symétrie de Fédorov*. Le nombre de combinaisons d'éléments de symétrie pour les réseaux cristallins est beaucoup plus grand (230) que celui de formes externes des cristaux (32) par suite de l'apparition d'éléments supplémentaires caractérisant la symétrie interne des cristaux.

Tout réseau cristallin peut être considéré comme étant composé de mailles élémentaires. On appelle *maille élémentaire* la plus petite partie du cristal qui possède toutes les particularités de structure propres au réseau concerné. La figure 131 représente le réseau cristallin du sodium métallique, où l'une des mailles élémentaires est hachurée. La maille élémentaire est un parallélépipède dont le déplacement suivant chacun des axes de coordonnées x, y et z perpendiculaires aux arêtes de la figure permet de construire le réseau cristallin. Cette opération rappelle l'exécution de travaux de maçonnerie en briques. Les longueurs des arêtes du parallélépipède élémentaire, notées par les lettres a, b et c (répondant aux coordonnées x, y et z) sont dénommées *paramètres de la maille*. On peut caractériser complètement la maille élémentaire en fournissant les valeurs des arêtes

du parallélépipède, des angles qu'elles forment, ainsi que les coordonnées des atomes dans la maille ; ces dernières s'expriment souvent en fractions des paramètres correspondants de la maille. En guise d'exemples la figure 132 nous donne les mailles élémentaires du cuivre et du sodium. Dans les descriptions des structures des substances,

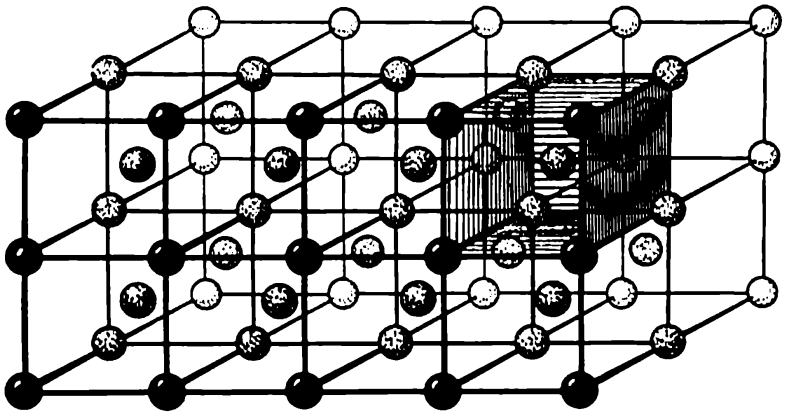


Fig. 131. Réseau cristallin du sodium (on a représenté en détail une maille élémentaire)

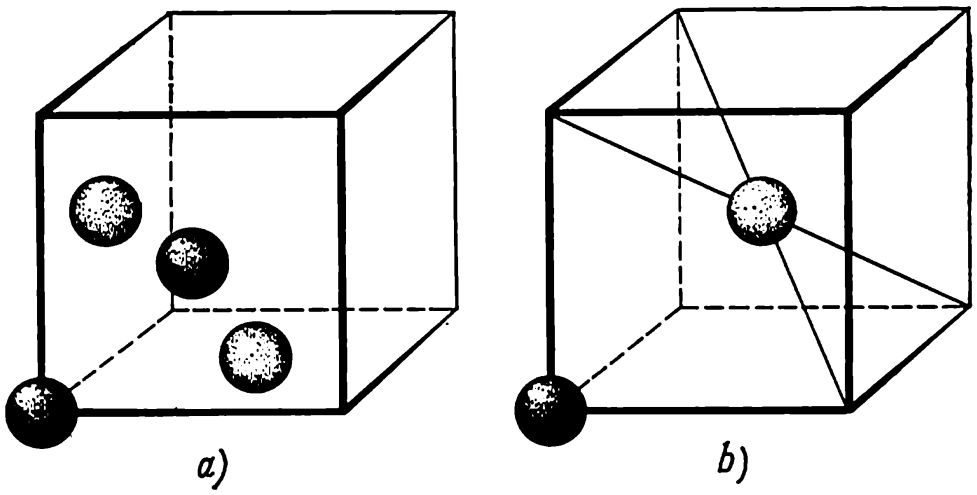


Fig. 132. Maille élémentaire du réseau cristallin :
a — du cuivre (réseau cubique à faces centrées) ; *b* — du sodium (réseau cubique centré)

faites plus bas, on représente quelquefois, afin de les rendre plus parlantes, plusieurs atomes en plus de ceux qui constituent la maille élémentaire.

En étudiant l'édifice cristallin des substances, il nous faut distinguer les notions de *structure* et de *type structural*. Le type structural caractérise l'arrangement respectif des atomes dans l'espace sans indication des distances les séparant. Mais quand on a l'intention de caractériser la structure de telle ou telle substance, outre le

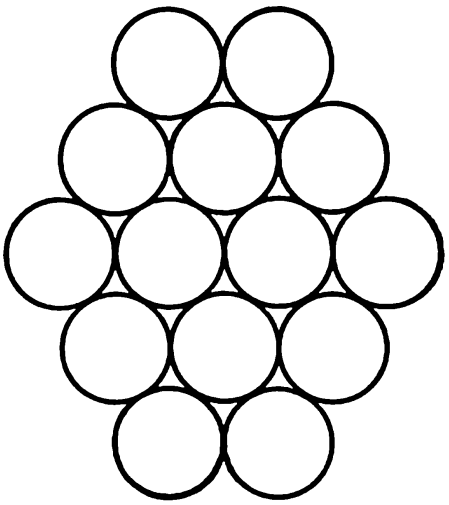


Fig. 133. Assemblage compact de sphères sur le plan

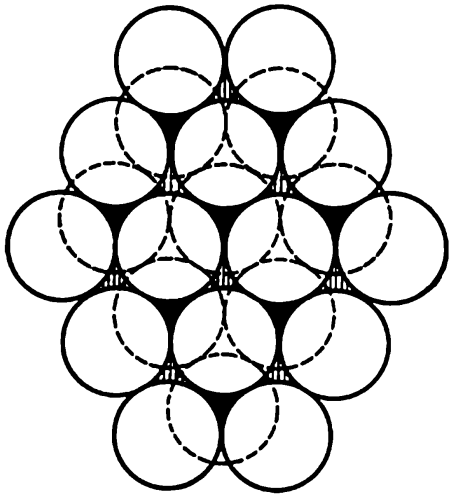


Fig. 134. Assemblage compact de deux couches de sphères

type structural on doit indiquer les paramètres de la maille élémentaire. L'appellation du type structural est donnée d'après le nom d'une des substances possédant le réseau du type considéré. Au même type structural peuvent appartenir un grand nombre de structures. C'est ainsi que de nombreux métaux forment des cristaux appartenant au type structural magnésium. On décrit plus bas quelques types structuraux propres à des substances non organiques.

Commençons l'étude par la structure des métaux. Comme on l'a déjà indiqué, c'est l'*assemblage compact* qui est caractéristique de la plupart des métaux. Il existe deux variantes d'assemblage de corps sphériques : l'*assemblage cubique* et l'*assemblage hexagonal*.

Supposons qu'on a rangé des sphères en une couche sur le plan. Leur assemblage compact serait alors celui représenté sur la figure 133. Dans ce cas chaque sphère est en contact avec les six autres sphères. Disposons maintenant des sphères au-dessus et au-dessous de cette couche. Il devient évident que pour avoir un assemblage compact il faut placer chaque sphère des couches supérieure et inférieure dans les cavités de la couche moyenne. La figure 134 représente deux couches de sphères ; les sphères de la couche inférieure sont indiquées par un pointillé, tandis que les cavités dans lesquelles elles se placent sont figurées en noir. Comme on le voit, dans la seconde couche de sphères la moitié de creux n'est pas remplie de sphères de la première couche ; ces creux sont hachurés. Avec la troisième couche les sphères peuvent occuper deux positions : on peut les placer soit dans les creux noirs soit dans les creux hachurés. Dans le premier cas on a un *assemblage hexagonal* (son fragment est montré sur la figure 135, *a*) et dans le second, un *assemblage cubique à faces centrées* (fig. 135, *b*). Dans les deux cas le degré de remplissage de l'espace est le même et vaut 74,05 %. La coordinence dans les deux variantes de structure

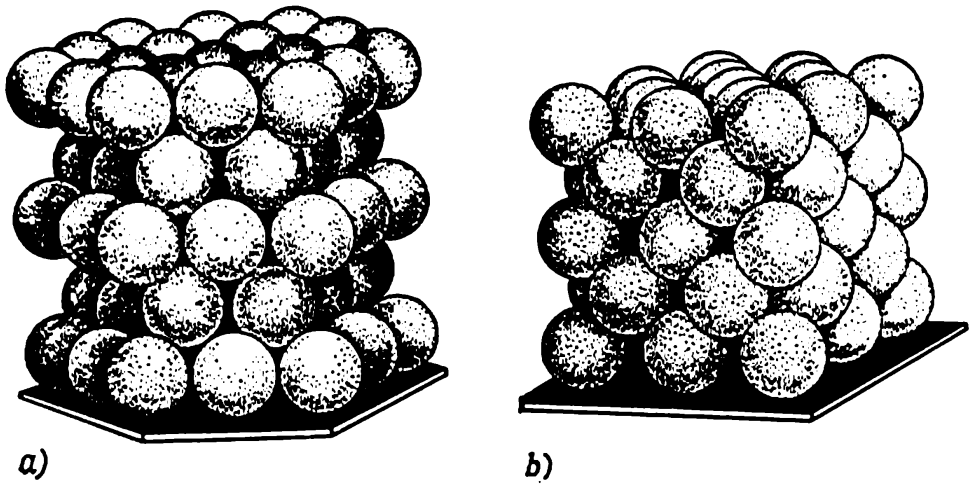


Fig. 135. Assemblage compact de sphères:
a — hexagonal; *b* — cubique

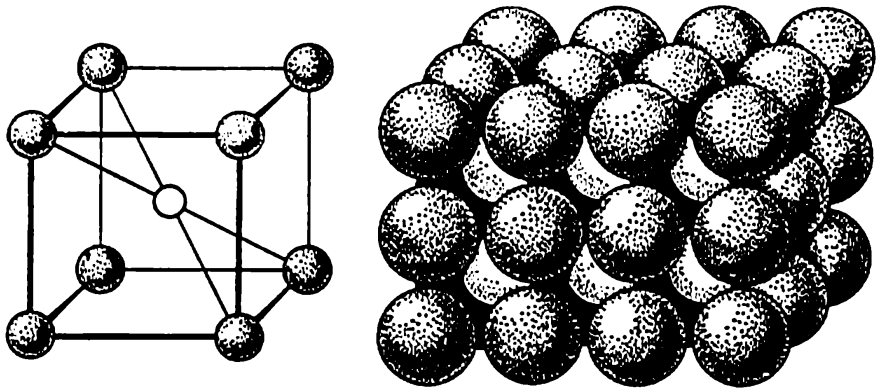


Fig. 136. Structure cristalline du chlorure de césium
Les sphères claires sont les ions Cs^+; les sphères sombres, les ions Cl^-. A gauche une maille de CsCl

vaut 12. L'exemple de métal possédant l'assemblage compact cubique nous est fourni par le cuivre et l'assemblage hexagonal, par le magnésium.

Certains métaux possèdent un autre type de réseau cristallin, le *réseau cubique centré* (la maille élémentaire d'un tel réseau a été représentée sur la figure 132, *b*). Cette structure est en particulier propre au fer (variété α du fer, stable à la température ambiante). Comme il s'ensuit de la figure 132, *b* dans ce cas la coordinence est 8. Le *tableau 23* indique les types auxquels répondent les réseaux de différents métaux.

Une structure semblable au réseau cubique centré des métaux est propre au *chlorure de césium* (fig. 136). A la différence des réseaux métalliques cette structure est bâtie avec deux espèces différentes de particules, les ions Cs^+ et Cl^-. La coordinence des deux ions dans cette structure est 8. Sur la figure 136 on voit que l'ion Cs^+ est entouré

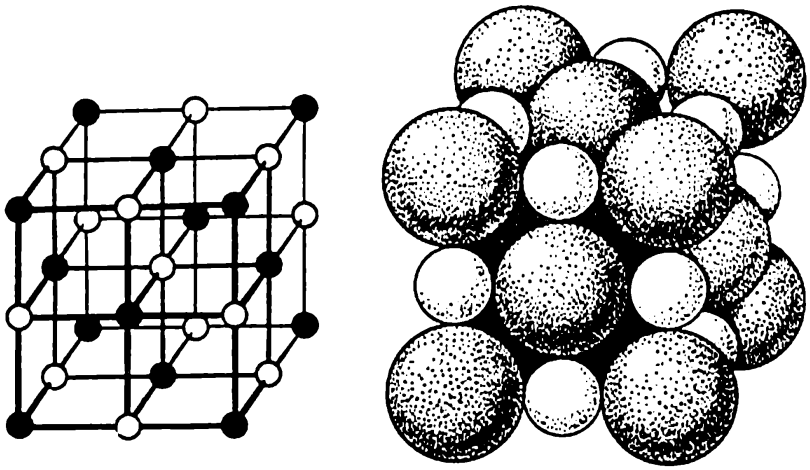


Fig. 137. Réseau cristallin du chlorure de sodium
Les sphères claires sont les ions Na^+; les sphères sombres, les ions Cl^-. A gauche une maille de NaCl

de 8 ions Cl^-. Autour de chaque ion Cl^- se disposent de façon analogue 8 ions Cs^+ dont on n'a représenté sur la figure 136 qu'un seul situé au centre de la maille. Les autres ions Cs^+ se placent au-delà de la maille.

Toute autre est la structure de type *chlorure de sodium*. Elle est donnée sur la figure 137. L'arrangement des ions d'une espèce (par exemple des ions Cl^-) dans la structure de NaCl est identique à l'assemblage compact cubique, les ions se trouvant sur les sommets du cube et au centre de chacune de ses faces. Au centre de ce cube se place l'ion sodium; les autres ions sodium se placent au milieu des arêtes du cube; ensemble ils forment un motif analogue à celui des ions chlore. La coordinence des ions Na^+ comme des ions Cl^- est égale ici à 6; autour de chaque ion il se dispose 6 ions de signe contraire en formant un octaèdre régulier.

Tableau 23

Structure cristalline des métaux

Li	Be										
3	2										
Na	Mg										
3	2										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	1; 2	1; 2	2; 3	3	3	—	1; 3	1; 2	1; 2	1	2
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3	1	2	2; 3	3	2; 3	2	1; 2	1	1	1	2
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3	3	1; 2	2; 3	3	3	2	1; 2	1	1	1	—

Notations : 1 — assemblage compact cubique ; 2 — assemblage compact hexagonal ; 3 — réseau cubique centré.

Les types structuraux NaCl et CsCl sont assez répandus parmi les substances inorganiques, en particulier les structures de tous les halogénures de métaux alcalins appartiennent à ces types. Dans les conditions ordinaires le réseau du type chlorure de césium s'observe pour CsCl, CsBr et CsI, les autres halogénures de métaux alcalins possèdent la structure du type NaCl. A de très hautes pressions il est naturel de s'attendre à des transformations polymorphes de la structure de NaCl en une structure plus compacte de CsCl. Cela a été établi récemment de façon expérimentale pour de nombreux halogénures alcalins.

Une série de substances simples (silicium, germanium, étain gris) possèdent des réseaux cristallins appartenant au type structural *diamant* (la figure 138 représente une maille de ce réseau). Dans le

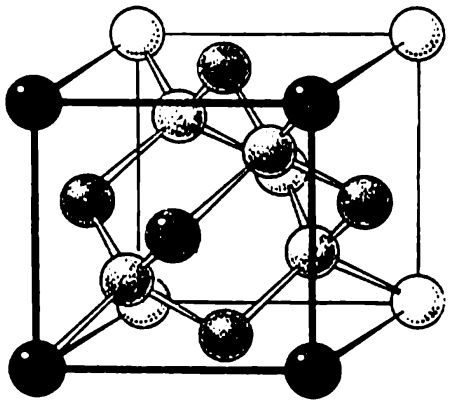


Fig. 138. Structure du diamant

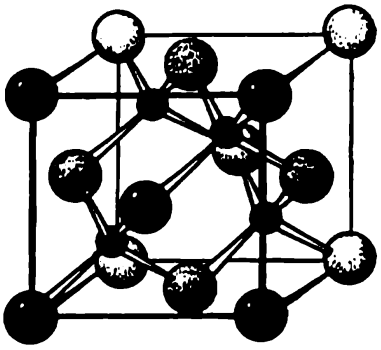


Fig. 139. Structure de la sphalérite

Les petites sphères sont les ions Zn^{2+} ; les grandes, les ions S^{2-}.

diamant chaque atome de carbone est associé par quatre liaisons covalentes aux quatre autres atomes. La maille de ce réseau est construite de la façon suivante : au motif cubique à faces centrées de 14 atomes il s'ajoute encore 4 atomes. Ces derniers se disposent à l'intérieur du cube au centre des tétraèdres formés par l'atome occupant le sommet du cube et ses trois voisins immédiats situés au centre des faces. La coordinence des atomes du réseau du diamant vaut 4.

Le type structural *sphalérite* (l'une des modifications de ZnS) est semblable à celui du diamant (fig. 139). La structure de la sphalérite peut être obtenue à partir de celle du diamant en substituant à la moitié des atomes de carbone dans le réseau du diamant les atomes Zn et à l'autre moitié, les atomes S (cf. les figures 138 et 139). Le type structural sphalérite est caractéristique des composés binaires, où le nombre total d'électrons de valence des atomes est identique à celui du carbone. Cette structure est, en particulier, propre à SiC, BN (forme cubique), AlP, InAs, InSb, GaAs, CuCl. La somme des

nombres d'électrons externes d'atomes engagés dans ces substances vaut 8.

La structure d'une autre modification de ZnS, la *wurtzite*, est représentée à la figure 140. Dans le fragment du réseau figuré les atomes d'une espèce se disposent aux sommets du prisme hexagonal, aux centres de ses bases supérieure et inférieure et à l'intérieur de trois des six prismes triangulaires composant le prisme hexagonal étudié. Les atomes de l'autre espèce se placent sur les arêtes latérales de tous les six prismes triangulaires mentionnés de même qu'à l'intérieur des prismes déjà garnis d'atomes de l'autre élément.

La disposition des particules dans la structure de la wurtzite est telle que chaque atome de l'un des éléments se trouve dans le champ

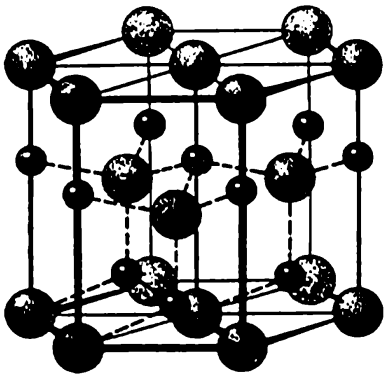


Fig. 140. Structure de la wurtzite

Les grandes sphères sont les ions S^{2-} ; les petites, les ions Zn^{2+}

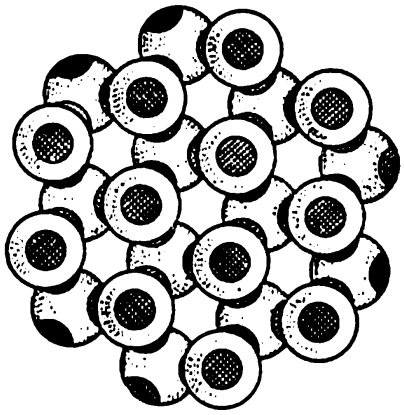


Fig. 141. Structure de la glace

tétraédrique de quatre atomes de l'autre élément. Donc, en ce qui concerne l'entourage immédiat, les structures de la wurtzite et de la sphalérite ne diffèrent pas. La différence entre ces réseaux réside dans le fait que dans la sphalérite la disposition des mêmes atomes est celle d'un assemblage compact cubique, tandis que dans la wurtzite elle est celle d'un assemblage hexagonal.

De la structure de la wurtzite on peut rapprocher celle de la glace. Si l'on substitue aux atomes de zinc et de soufre dans la wurtzite les molécules d'eau, on obtiendra la structure de la glace. La figure 141 nous en fournit un fragment. Chaque molécule dans la structure de la glace est associée par des liaisons hydrogène aux quatre autres molécules. Les liaisons hydrogène y présentent une orientation tétraédrique conditionnée par la disposition tétraédrique des orbitales hybrides sp^3 de l'atome d'oxygène, deux de ces orbitales établissent une liaison covalente avec les atomes d'hydrogène, tandis que les deux autres sont occupées par des doublets non partagés attirés par les ions hydrogène des molécules H_2O adjacentes. On a marqué sur la

figure 141 par des cercles noirs la position de l'hydrogène et par des hachures, le domaine de la concentration de la charge négative.

Comme on le voit sur la figure 141, la structure cristalline de la glace présente des cavités, ce qui conditionne sa faible densité, inférieure à celle de l'eau. Les cavités dans le réseau cristallin de la glace peuvent être remplies d'autres molécules, par exemple de CH_4, de H_2S, de molécules monoatomiques de gaz rares, etc. Il se forme alors des composés chimiques originaux. On appelle les composés obtenus par insertion dans les cavités du réseau cristallin de molécules d'autres substances des *clathrates* (composés en cage).

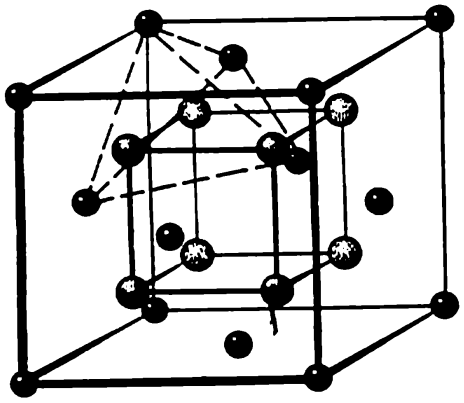


Fig. 142. Structure de la fluorine

Les sphères claires sont les ions Fe^- ; les sphères sombres, les ions Ca^{2+}. Chaque ion fluor se trouve dans un entourage tétraédrique de quatre ions calcium. On a représenté sur le dessin un tel tétraèdre par un pointillé

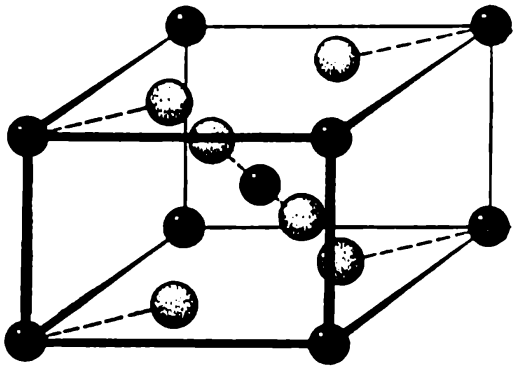


Fig. 143. Structure du rutile

Les sphères claires sont les atomes O ; les sphères sombres, les atomes Ti

Comme on le verra plus loin, il se conserve des fragments de structure cristalline de la glace dans l'eau liquide et cela explique nombre de ses propriétés.

On a décrit quelques types structuraux de substances de formule générale AB (à l'atome de chaque espèce correspond un atome de l'autre espèce). Examinons maintenant deux exemples de structures des substances de formule AB_2.

Dans la structure de type *fluorine* CaF_2 (fig. 142) 8 ions fluor occupent les sommets du cube dans un entourage de 14 ions de calcium dont 8 se placent sur les sommets et 6 au centre des faces d'un grand cube. Dans la maille élémentaire représentée les ions calcium sont plus nombreux que les ions fluor. Mais tous les ions fluor n'appartiennent qu'à cette maille, puisqu'ils se trouvent en son intérieur. Les ions calcium, par contre, n'appartiennent pas seulement à cette maille, mais également aux mailles voisines. Les ions occupant les sommets du cube « desservent » en même temps 8 mailles ; ceux

placés au centre des faces « desservent » deux mailles voisines. Donc, pour 8 ions fluor il y a en moyenne 8 (1/8) + 6 (1/2) = 4 ions calcium, ce qui répond à la formule CaF_2.

Une autre structure très répandue de composés à la formule AB_2 est celle de type *rutile* TiO_2 (fig. 143). Dans la maille élémentaire du rutile les atomes de titane forment un parallélépipède rectangle centré à base carrée (cube déformé). Les atomes d'oxygène se placent sur les diagonales. Dans cette structure chaque atome de titane est entouré de 6 atomes d'oxygène qui forment autour du titane un octaèdre régulier, tandis que chaque atome d'oxygène occupe le centre d'un triangle isocèle composé de trois atomes de titane. Donc, les coordinences du titane et de l'oxygène dans cette structure sont respectivement 6 et 3.

Tels sont les exemples de quelques structures cristallines. Les autres types de réseaux cristallins font l'objet d'étude du cours de chimie minérale.

5. Défauts (imperfections) cristallins. L'arrangement régulier de particules dans les cristaux décrit plus haut et correspondant à un réseau cristallin ayant des paramètres rigoureusement déterminés et une répétition de mailles élémentaires absolument identiques est un cas limite théorique qui, dans la réalité, présente toujours des dérogations. On peut dire qu'un arrangement absolument régulier de particules correspond à des *cristaux parfaits*, desquels se rapprochent plus ou moins les *cristaux réels* formés dans la nature ou obtenus artificiellement.

Les écarts de l'organisation régulière d'atomes dans un cristal parfait portent le nom de *défauts*. Ils exercent une grande et quelquefois décisive influence sur les propriétés des substances cristallines. La théorie de cette question a reçu un développement poussé.

Une disposition non régulière de certains atomes dans le réseau cristallin engendre des *défauts ponctuels*. Dans le cristal constitué d'atomes identiques (par exemple le cristal du métal) le réseau peut en un endroit quelconque manquer d'atome. Un vide se formera à sa place et autour la structure sera déformée (fig. 144, *a*). Ce défaut est dit *défaut par vacance* (*lacune*). Si, par contre, l'atome de la substance concernée ou un atome d'impureté se place entre les atomes nodaux du réseau (fig. 144, *b*), on a alors un *défaut par impureté* (*interstitiel*).

La situation se complique quand on passe d'un cristal métallique à un cristal ionique. Dans ce cas il faut que l'électroneutralité soit maintenue, l'apparition de défauts étant associée à une redistribution des charges. C'est ainsi que l'apparition d'une lacune cationique entraîne l'apparition d'une lacune anionique (fig. 145, *a*). Un tel défaut dans un cristal ionique s'appelle *défaut de Schottky*. L'occupation de l'interstice par l'ion s'accompagne de l'apparition à son

ancienne place d'une vacance que l'on peut assimiler à un centre de charge de signe opposé (fig. 145, *b*). On a dans ce cas le *défaut de Frenkel*. Ces appellations ont été données en l'honneur des physiciens allemand Walter Schottky et soviétique Iakov Frenkel qui ont les premiers analysé théoriquement l'origine de ces défauts.

Les défauts ponctuels sont dus à des causes variées et, en particulier, peuvent être le résultat de l'agitation thermique des particules. Les lacunes (de même que les interstitiels) peuvent se déplacer

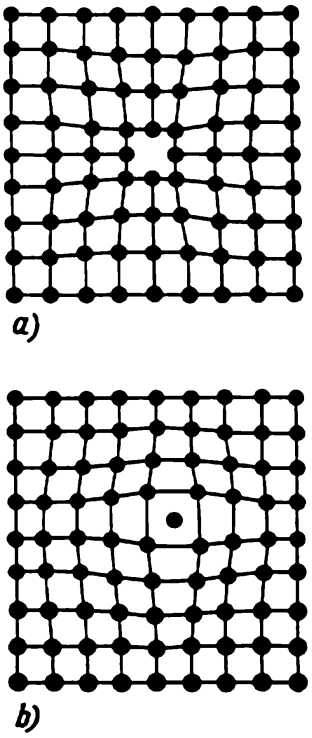


Fig. 144. Représentation schématique des défauts ponctuels:
a — lacune; *b* — interstitiel

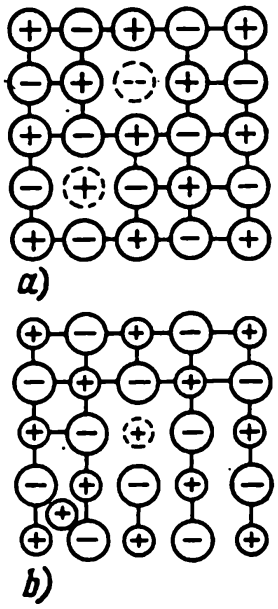


Fig. 145. Défauts ponctuels dans des cristaux ioniques:
a — défaut de Schottky; *b* — défaut de Frenkel; les vacances sont indiquées en pointillé

le long du cristal, un vide est occupé par l'atome voisin dont la place se libère, etc. C'est la raison du phénomène de diffusion dans les solides et de la *conductivité ionique* dans les cristaux des sels et des oxydes, qui deviennent sensibles à de hautes températures.

Les défauts de Frenkel apparaissent toujours avec le déplacement des cations. Généralement, ces derniers sont beaucoup plus petits que les anions et s'insèrent plus facilement dans le réseau. Ces défauts se forment de façon intensive, par exemple, dans AgBr, où la concentration d'ions Ag^+ dans les interstices à 210 et 300 °C atteint respectivement 0,076 et 0,4 %. A l'apparition de défauts de Frenkel

contribue le petit rayon des cations et la déformation facile, c'est-à-dire la haute polarisabilité, des anions. Les défauts de Schottky, par contre, sont propres aux composés dont les cations et les anions ont des dimensions presque identiques et sont très peu polarisables, s'opposant ainsi à l'insertion d'impuretés.

L'absence de l'un des éléments dans certains nœuds du réseau du composé modifie sa constitution et conditionne l'*écart de la stœchiométrie* *. On connaît une série de substances dans lesquelles les défauts de Schottky sont si nombreux que l'écart de la stœchiométrie s'établit aisément par l'analyse chimique. Selon les conditions

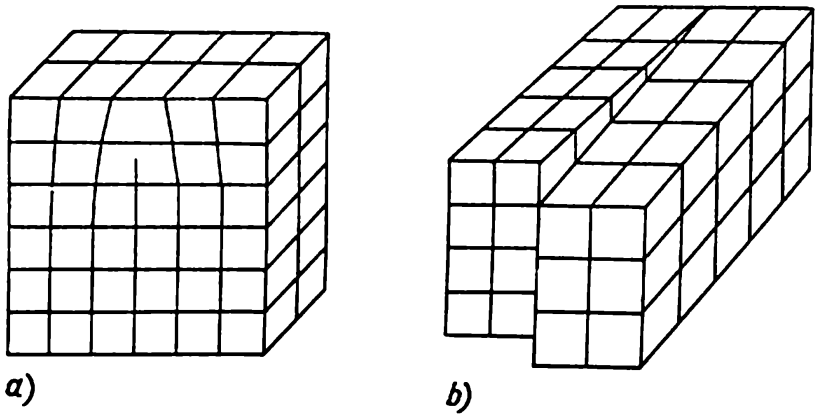


Fig. 146. Dislocations:
a — coin; *b* — hélicoïdale

de formation et de croissance des cristaux, le nombre de lacunes peut varier, aussi les *composés non stœchiométriques* ont-ils une composition instable. A ces substances appartiennent l'oxyde et le carbure de titane qui sont très bien étudiés. Leur composition peut s'exprimer sous une forme générale par les formules à l'indice variable x:TiO_x, $x = 0{,}70 \div 1{,}30$ et TiC_x, $x = 0{,}60 \div 1{,}00$.

L'écart de la stœchiométrie peut être associé aux interstitiels. Une combinaison des deux mécanismes exposés est également possible. Les études des dernières décennies ont révélé parmi les substances inorganiques une énorme quantité de composés non stœchiométriques. Au nombre de ces derniers on peut, en particulier, ranger la plupart des oxydes, des nitrures, des hydrures, des carbures et des siliciures d'éléments *d*.

Il apparaît des défauts particuliers par insertion d'atomes de métaux alcalins dans le réseau cristallin de leurs halogénures. Ces défauts peuvent être dus à l'échauffement des cristaux dans des vapeurs métalliques. Dans cette opération les cristaux deviennent colo-

* La *stœchiométrie* est la partie de la chimie qui s'occupe de la composition des substances. Elle s'appuie sur les lois des proportions définies, des relations équivalentes, des proportions multiples (*lois stœchiométriques*).

rés. C'est ainsi que NaCl maintenu dans la vapeur de sodium se colore en jaune et KCl dans la vapeur de potassium devient bleu. En pénétrant dans le cristal, les atomes du métal alcalin cèdent leurs électrons aux lacunes anioniques en donnant des systèmes lacune-électron originaux dont les propriétés (en particulier, les spectres) rappellent celles des atomes à un seul électron. Ces défauts portent le nom de *centres F*.

Outre les défauts ponctuels, les cristaux présentent toujours des *dislocations* qui sont des défauts associés à des déplacements de rangées d'atomes. On rencontre des *dislocations coin* et des *dislocations hélicoïdales* (*vis*). Les premières sont dues à l'interruption de plans réticulaires remplis d'atomes (fig. 146, *a*); les secondes, au glissement mutuel de plans engendré par la rotation de l'un d'eux autour de l'axe perpendiculaire à ce plan (fig. 146, *b*). Les dislocations peuvent se déplacer dans le cristal. Ce phénomène accompagne la *déformation plastique*, des matériaux cristallins.

6. Energétique des cristaux ioniques. Etant donné que dans nombre de substances inorganiques la liaison chimique entre les particules se rapproche de la liaison ionique, ce dernier type de réseaux cristallins est d'un grand intérêt pour la chimie minérale. Un rôle important est joué par l'*énergie réticulaire*, (*énergie du réseau cristallin*) U_0 mesurée par le travail qu'il faut accomplir pour éloigner les ions composant le cristal à des distances infiniment grandes l'un de l'autre. Cette grandeur est habituellement rapportée à la molécule-gramme de la substance.

L'énergie réticulaire détermine la solidité des cristaux, leur solubilité ainsi que d'autres propriétés. Comme on le verra plus loin, en connaissant l'énergie réticulaire, on peut obtenir l'énergie d'interaction des ions du soluté avec les molécules du solvant, c'est-à-dire l'*énergie de solvatation* de laquelle dépend dans une grande mesure le comportement de la substance dans les solutions.

L'énergie réticulaire peut être obtenue sur la base des données expérimentales ou calculée théoriquement. Examinons d'abord son calcul théorique.

L'équation de l'énergie réticulaire a été obtenue pour la première fois par Born. Elle a l'aspect suivant:

$$U_0 = (az_1z_2N_0e^2/r_0)\,[1 - (1/n)]. \qquad \text{(IV.13)}$$

Comme on le voit, cette équation diffère de la formule de Born donnant l'énergie des molécules ioniques [équation (III.105)] par les facteurs N_0 et a. La première grandeur est le nombre d'Avogadro; elle a été introduite dans l'équation afin d'exprimer l'énergie par rapport à la mole de substance *. La grandeur a est le *coefficient* ou la *constante de Madelung* (d'après le nom du chercheur qui calcula

* L'énergie réticulaire est une quantité positive puisque, par définition, c'est l'*énergie de désintégration du réseau*. L'énergie de formation du réseau à partir d'ions libres a la même valeur, mais est négative.

le premier (1918) cette quantité pour NaCl). L'introduction de la constante de Madelung dans l'équation (IV.13) est conditionnée par le fait que dans un réseau cristallin, à la différence d'une molécule ionique, chaque ion interagit non pas avec un seul ion de signe opposé, mais avec un grand nombre d'ions positifs et négatifs se disposant à des distances variées de l'ion étudié. Eclairons le principe de calcul de la constante de Madelung sur l'exemple du chlorure de sodium.

Soit un ion sodium dans le réseau cristallin de NaCl (v. la figure 137). Chaque ion sodium est entouré de 6 ions chlore se trouvant à la distance r. L'énergie d'interaction coulombienne de l'ion sodium avec ces derniers sera $u_1 = -6\ (e^2/r)$.

Autour de l'ion choisi comme référence se disposent 12 ions sodium. La distance séparant ces ions et l'ion étudié vaut $r\sqrt{2}$. Comme ces ions possèdent le même signe que l'ion étudié, l'énergie d'interaction peut s'écrire $u_2 = 12\ (e^2/r\sqrt{2})$.

Les voisins suivants de l'ion sont 8 ions chlore situés à la distance $r\sqrt{3}$. On a ainsi une contribution à l'énergie d'interaction $u_3 = -8\ (e^2/r\sqrt{3})$. Sous sa forme générale l'énergie d'interaction coulombienne peut être écrite ainsi : $U_c = u_1 + u_2 + u_3 \ldots$ Cette série est convergente *. En calculant (de la même façon qu'il a été fait pour u_1, u_2 et u_3) un nombre suffisant de termes, on peut obtenir $U_c = -a\ (e^2/r) = -1{,}7475\ (e^2/r)$.

Donc, l'énergie d'interaction coulombienne d'un ion avec tous les autres ions du réseau du chlorure de sodium dépasse de a fois l'énergie d'interaction de deux ions à charge unique situés à la distance r. La constante de Madelung a est donc égale pour NaCl à 1,7475. De façon analogue, il est possible de calculer ces quantités pour d'autres réseaux cristallins. Le *Tableau 24* nous donne la constante de Madelung pour quelques types de structure cristalline.

Tableau 24

Constante de Madelung a pour quelques types de réseaux cristallins

Type structural	Formule	Indice de coordination	a
Chlorure de sodium	NaCl	Na 6 ; Cl 6	1,7475
Chlorure de césium	CsCl	Cs 8 ; Cl 8	1,763
Sphalérite	ZnS	Zn 4 ; S 4	1,638
Wurtzite	ZnS	Zn 4 ; S 4	1,641
Fluorine	CaF_2	Ca 8 ; F 4	2,520
Rutile	TiO_2	Ti 6 ; O 3	2,408

* La série est dite convergente si, avec l'accroissement du nombre de termes, leur somme algébrique tend vers une limite déterminée.

La comparaison de l'équation (III.105), donnant l'énergie de liaison dans la molécule ionique, avec l'équation (IV.13), exprimant l'énergie réticulaire, montre que si l'on néglige la variation relativement faible de r_0 dans la transformation des molécules gazeuses en cristal, on peut considérer que l'énergie de formation du cristal à partir des ions est a fois plus haute que l'énergie de formation d'un nombre approprié de molécules ioniques. Comme il s'ensuit du *Tableau 24*, les constantes de Madelung sont supérieures à l'unité. Aussi la formation du cristal à partir des molécules ioniques s'accompagne-t-elle d'un important dégagement d'énergie. Par contre, la transformation du cristal en gaz (composé de molécules), c'est-à-dire sa sublimation, exige une grande dépense d'énergie. C'est pourquoi les cristaux ioniques possèdent des températures de fusion élevées et de grandes chaleurs de sublimation.

L'énergie de répulsion des enveloppes électroniques U_B (*répulsion de Born*) diminue rapidement avec la distance entre les particules, aussi dans son calcul peut-on se borner à l'étude de l'interaction de l'ion avec les seuls voisins immédiats situés à la distance r. On peut donc écrire

$$U = U_c + U_B = -(aN_0z_1z_2e^2/r) + (N_0B/r^n). \qquad \text{(IV.14)}$$

La quantité B s'obtient à partir de la condition de l'égalité des forces à la distance r_0, comme cela a été montré à la page 249; on obtient ainsi l'équation (IV.13).

Le coefficient de répulsion de Born n figurant dans l'équation (IV.13) s'obtient à partir des données sur la compressibilité des cristaux. Examinons le principe de ce calcul.

On entend sous *compressibilité du cristal* $\varkappa$ la diminution relative du volume rapportée à l'unité de pression appliquée P, c'est-à-dire

$$\varkappa = -(1/V)\ (dV/dP). \qquad \text{(IV.15)}$$

Avec la compression du cristal il se produit un rapprochement des ions, r figurant dans l'équation (IV.14) diminue. Il est évident que le volume d'une mole de cristal est proportionnel au cube de la distance interionique, c'est-à-dire

$$V = \beta r^3, \qquad \text{(IV.16)}$$

le coefficient de proportionnalité β s'obtient aisément des rapports géométriques si le type structural du cristal est connu. Pour les cristaux du type NaCl $\beta = 2N_0$.

La diminution de r aboutit à la variation de l'énergie potentielle dU. En identifiant cette variation au travail $P\,dV$ effectué par la pression, on obtient $-dU = P\,dV$, soit

$$P = -(dU/dV) \quad \text{et} \quad (dP/dV) = -(d^2U/dV^2). \qquad \text{(IV.17)}$$

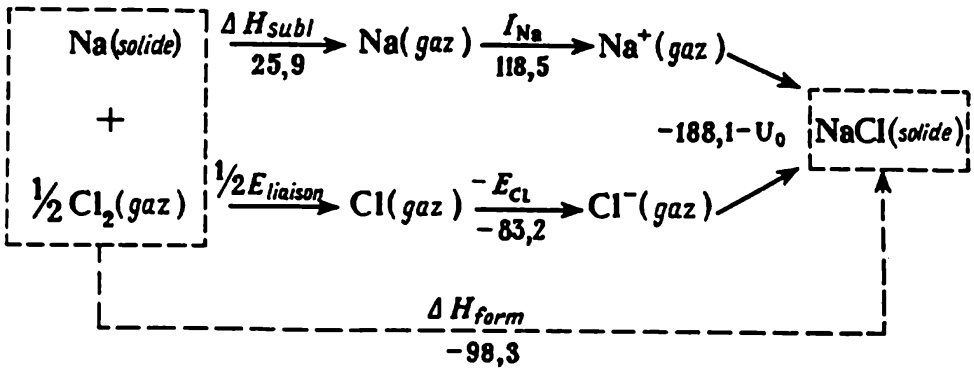
Donc, la compressibilité du cristal définie par la relation (IV.15) peut s'exprimer au moyen de la dérivée seconde de l'énergie potentielle des ions par rapport au volume.

En s'aidant des relations (IV.15) et (IV.17) et en connaissant l'expression de l'énergie potentielle des ions dans le cristal (IV.14), on peut représenter la compressibilité comme une fonction de r_0, et n. En faisant les calculs qui, quoique simples, sont encombrants (et donc laissés de côté), on obtient pour le cristal de type A^+B^- l'expression

$$n = 1 + (18r_0^4/\varkappa a e^2), \qquad \text{(IV.18)}$$

d'où l'on peut tirer n si $\varkappa$ et r_0 sont connus. La compressibilité du cristal $\varkappa$ peut être déterminée expérimentalement. Ces mesures ont permis de trouver les valeurs de n données à la page 249.

Voyons maintenant comment se fait le calcul de l'énergie réticulaire sur la base de données expérimentales. A cette fin il faut connaître les effets énergétiques d'une série de processus dont on peut représenter l'ensemble par le *cycle de Born-Haber*. Analysons ce cycle sur l'exemple du chlorure de sodium :



Dans ce cycle on passe en pensée du sodium métallique solide et du chlore gazeux (partie gauche du schéma) au chlorure de sodium cristallisé (partie droite du schéma) par deux voies. La première comporte une transformation du sodium et du chlore en ions Na^+ et Cl^-, puis la formation du chlorure de sodium solide à partir de ces derniers. En conformité avec la définition de l'énergie du réseau cristallin, au cours de la formation de NaCl à partir des ions gazeux il se libère une énergie égale en valeur absolue à U_0. Pour obtenir les ions sodium, il est nécessaire de transformer le sodium métallique en vapeur. On dépense alors de la chaleur de sublimation ΔH_{subl} dont la valeur peut être déterminée par des méthodes thermochimiques. Ensuite, on peut ioniser les atomes en fournissant de l'énergie d'ionisation I_{Na} qui peut être également mésurée. Pour obtenir les ions chlore, il faut tout d'abord rompre la liaison dans la molécule Cl_2. Un atome de chlore exigera une dépense d'énergie de 1/2 $E_{liaison}$

(pour la détermination de cette quantité v. p. 161); ensuite, il faut adjoindre à l'atome de chlore un électron arraché à l'atome de sodium. Ce processus s'accompagne d'un dégagement d'énergie de l'affinité électronique E_{Cl}.

La seconde voie conduit directement du chlore et du sodium au chlorure de sodium cristallisé. L'effet thermique de ce processus peut être mesuré avec une facilité relative puisqu'il représente la chaleur de formation du chlorure de sodium à partir des éléments ΔH_{form}.

En vertu de la loi de Hess, l'effet thermique est indépendant de la voie suivie dans le processus et n'est fonction que des états initial et final du système. Puisque dans les deux variantes examinées les états initial et final sont les mêmes, l'effet énergétique global de la première voie est égal à l'effet thermique de la seconde, c'est-à-dire à la chaleur de formation de NaCl à partir des éléments. On peut donc écrire:

$$\Delta H_{form} = \Delta H_{subl} + I_{Na} + 1/2E_{liaison} - E_{Cl} - U_0,$$

soit

$$U_0 = -\Delta H_{form} + \Delta H_{subl} + I_{Na} + 1/2E_{liaison} - E_{Cl}. \quad (IV.19)$$

Toutes les grandeurs se trouvant dans le second membre de cette relation peuvent être mesurées. On peut donc obtenir la valeur de U_0. Dans le cycle de Born-Haber pour NaCl mentionné plus haut on a indiqué les effets énergétiques correspondant à tous les processus décrits (en kcal).

Des grandeurs entrant dans le cycle de Born-Haber il est le plus difficile de mesurer l'affinité électronique E. Aussi au début ce cycle était-il utilisé non pas pour l'obtention de l'énergie réticulaire mais pour la détermination de l'affinité électronique. L'énergie du réseau dans ce cas se calculait théoriquement à l'aide de la méthode de Born. Par la suite, quand on avait mis au point les méthodes de la détermination expérimentale de l'affinité électronique, il s'est avéré que les quantités E obtenues à partir des valeurs théoriques de l'énergie réticulaire étaient assez proches des valeurs expérimentales. Le calcul théorique de U_0 pour des réseaux cristallins ioniques fournit donc des valeurs correctes. La différence entre les valeurs théoriques de U_0 et les valeurs de U_0 tirées du cycle de Born-Haber pour les halogénures alcalins est de quelques pour cent, pour les sels de métaux polyvalents elle est plus grande. L'explication de ce phénomène peut être attribuée à la présence d'une certaine fraction de liaison covalente dans ces composés.

Au *Tableau 25* figurent les valeurs expérimentales de l'énergie réticulaire pour quelques composés. Comme on le voit, pour les sels constitués d'ions à charge unique, ces valeurs sont de l'ordre de 200 kcal/mole; pour les substances comportant des ions à charges multiples elles sont beaucoup plus grandes. La figure 147 illustre le

Tableau 25

Energie réticulaire de quelques substances (en kcal/mole)

Cation	Anion					
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}	S^{2-}
Li^+	247	202	191	177	703	—
Na^+	219	188	177	165	623	—
K^+	194	169	162	153	563	—
Rb^+	186	164	158	149	544	—
Cs^+	179	156	151	144	527	—
Be^{2+}	826	713	692	670	1080	—
Mg^{2+}	689	595	577	553	940	778
Ca^{2+}	617	525	508	487	842	722
Sr^{2+}	580	504	489	467	791	687
Ba^{2+}	547	468	463	440	747	656
Zn^{2+}	718	642	633	620	970	852
Cd^{2+}	662	598	593	563	911	802
Hg^{2+}	—	624	624	630	940	842
Pb^{2+}	590	534	528	497	850	732
Mn^{2+}	—	589	555	542	920	841
Cu^{2+}	—	660	652	—	990	890

parallélisme de la variation de U_0 dans des suites de substances analogues en procédant à des confrontations.

Les deux méthodes de recherche de l'énergie réticulaire — les méthodes expérimentale et théorique — nécessitent des données dont l'obtention présente certaines difficultés. C'est ainsi que pour déterminer la constante de Madelung, il faut connaître la structure cristalline de la substance qui s'établit au moyen d'un déchiffrement compliqué des radiogrammes de cristaux, ainsi que la valeur de la compressibilité $\varkappa$ pour la mesure de laquelle on fait appel à la technique de hautes pressions dont disposent des laboratoires peu nombreux. Aussi utilise-t-on largement l'équation proposée pour le calcul de l'énergie réticulaire par le physico-chimiste soviétique Anatole Kapoustinski. Le calcul de U_0 à l'aide de cette équation n'exige que la connaissance des rayons ioniques.

Kapoustinski a remarqué que la constante de Madelung pour les diverses substances est à peu près proportionnelle au nombre d'atomes engagés dans la molécule du sel. On a également proposé de considérer le coefficient de répulsion de Born n comme constant pour tous les composés et de remplacer la distance interionique r_0 par la somme des rayons du cation et de l'anion. L'équation (IV.13) prend alors la forme

$$U_0 = (Az_C z_A \sum n)/(r_C + r_A), \qquad \text{(IV.20)}$$

où A est une grandeur constante;

$\sum n$ le nombre d'ions engagés dans la formule du sel (par exemple pour $CaCl_2$ $\sum n = 3$);

z_C et z_A les charges du cation et de l'anion;

r_C et r_A leurs rayons.

Des données sur l'énergie réticulaire on avait tiré la grandeur A qui s'est avérée égale à 256,1 (si U_0 est exprimée en kcal/mole et r en Å).

Bien que la formule de Kapoustinski renferme nombre de simplifications par rapport à l'équation de Born (IV.13), elle aboutit à des résultats non moins précis. Vraisemblablement, cela s'explique par le fait que les imprécisions dues aux simplifications sont, dans une

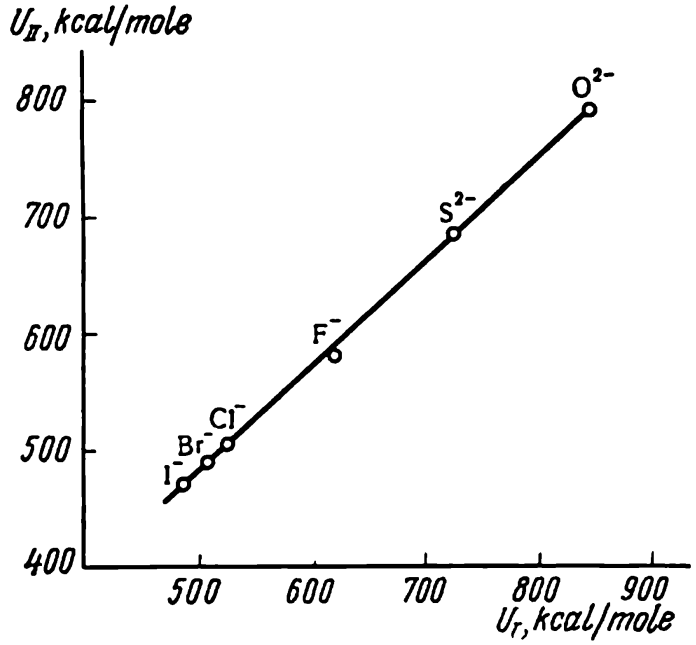


Fig. 147. Interaction d'énergies réticulaires dans les composés du calcium (U_I) et du strontium (U_{II})

grande mesure, compensées par les divergences entre les valeurs réelles de U_0 et les valeurs théoriques fournies par l'équation de Born. Ces divergences, comme il a été déjà mentionné, sont conditionnées par la présence dans tous les corps cristallins d'une portion donnée de liaison covalente. Les calculs nécessités par l'équation de Kapoustinski sont particulièrement simples. L'équation de Kapoustinski est largement utilisée dans les branches les plus diverses de la science.

7. Métaux et semiconducteurs. Les substances douées de conductibilité électrique occupent une place particulière parmi les solides. Le transport de l'électricité y est réalisé par les ions ou les électrons.

De nombreux cristaux manifestent une conductivité ionique à des températures élevées, quand, du fait de l'accroissement de l'agitation thermique, il se déclenche un intense déplacement de défauts du réseau. Après l'application d'un champ électrique ce mouvement

devient ordonné : les charges positives et négatives se dirigent vers les électrodes correspondantes. Il se produit sur ces dernières une décharge des ions et un dégagement de produits d'électrolyse. C'est ainsi que l'iodure d'argent AgI manifeste une conductivité ionique intense à une température relativement peu élevée (300-400 °C). L'utilisation pratique de conducteurs ioniques solides n'est pas encore très répandue. Ils trouvent une application, en particulier, dans les piles galvaniques à électrolytes solides.

L'importance pratique des corps solides où la conductivité est due au mouvement électronique est beaucoup plus grande. On les subdivise en deux groupes : les métaux et les semiconducteurs.

Parmi les semiconducteurs citons le silicium, le germanium, l'étain gris (variété allotropique de l'étain, stable au-dessous de 13 °C), l'arsenic, le sélénium, les oxydes (Cu_2O, Fe_3O_4, etc.), les sulfures (PbS, Cu_2S, MoS_2, etc.), les séléniures et les tellurures d'une série de métaux, certaines combinaisons métalliques (InSb, GaAs, etc.). De nombreux semiconducteurs sont des composés organiques.

Les semiconducteurs sont généralement des conducteurs de l'électricité moins bons que les métaux, mais ce n'est pas leur différence essentielle. Trois de leurs propriétés présentent une importance particulière.

1° La conductivité électrique (grandeur inverse de la résistivité) des semiconducteurs s'accroît fortement avec l'élévation de la température. La conductivité électrique des métaux, par contre, s'abaisse avec l'élévation de la température, mais cette diminution est peu importante.

2° La conductivité électrique des semiconducteurs dépend fortement de l'introduction d'impuretés. C'est ainsi que l'addition de 10^{-3} % de As au germanium augmente sa conductivité de 10 000 fois. L'introduction de petites quantités d'impuretés dans les métaux ne modifie leur conductivité électrique que de façon insignifiante.

3° La conductivité électrique des semiconducteurs varie une fois ces derniers soumis à des rayonnements. Quant aux métaux, ils demeurent insensibles à cette action.

Si l'étude des cristaux ioniques peut être menée dans le cadre de l'électrostatique l'explication des phénomènes électroniques n'est possible qu'avec le recours à la mécanique quantique, et c'est sur cette dernière que se fonde la théorie moderne des métaux et des semiconducteurs. Elle s'appuie sur la notion de *bandes d'énergie*, qui sera ici présentée sans entrer dans le détail.

Les électrons conditionnant la conduction des métaux et des semiconducteurs sont délocalisés, ils peuvent être situés près de tout atome dans le cristal. Aussi peut-on appliquer à ce cas la méthode utilisée auparavant lors de l'étude des liaisons chimiques délocalisées.

On a vu qu'avec la formation d'orbitales moléculaires délocalisées à partir de n niveaux d'énergie atomiques, on obtient n niveaux d'énergie moléculaires. Une situation analogue s'observe dans le cristal, seulement le nombre d'atomes est ici très grand. Désignons ce nombre par N. Il est du même ordre de grandeur que le nombre d'Avogadro $N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23}$. Un grand nombre de niveaux énergétiques très rapprochés constituent une *bande d'énergie*.

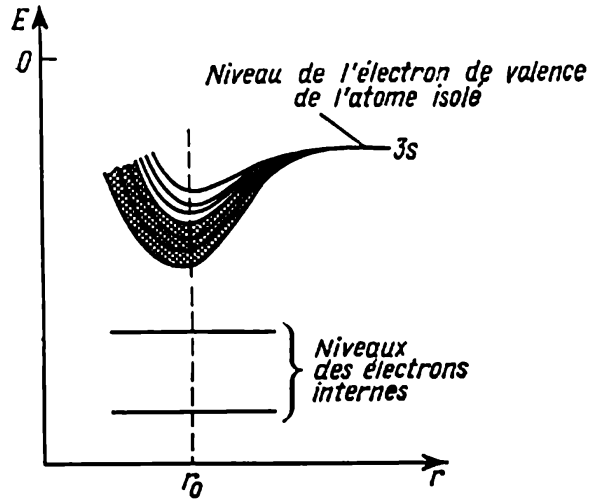


Fig. 148. Formation d'une bande d'énergie du sodium

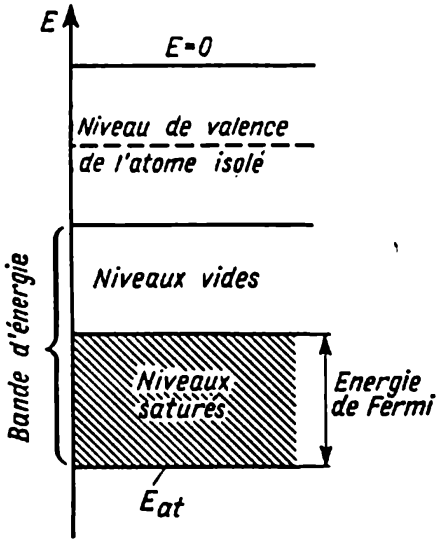


Fig. 149. Schéma d'une bande d'énergie du sodium

De même que dans les molécules où les orbitales moléculaires se remplissent d'électrons soit complètement soit en partie, les bandes d'énergie dans les solides sont occupées par les électrons soit entièrement soit partiellement.

La figure 148 montre schématiquement la variation d'énergie des électrons E avec la distance interatomique r au cours de la formation des cristaux du sodium. Les courbes de la figure 148 sont analogues aux courbes d'énergie d'interaction des atomes étudiées avant (v. la figure 65). Les lignes divergeant en éventail traduisent la variation d'énergie des niveaux isolés lorsque les atomes se rapprochent (il va de soi qu'on ne peut représenter sur le dessin tous les niveaux, car ils sont trop nombreux). Le minimum des courbes répond à la distance d'équilibre r_0 dans le cristal. Les niveaux occupés par les électrons sont hachurés.

La figure 149 fournit une coupe verticale du graphique de la figure 148 correspondant à r_0 avec les termes utilisés pour les différents niveaux et segments d'un tel diagramme d'énergie.

L'énergie minimale des électrons dans la bande E_{at} peut être assimilée à l'énergie de l'orbitale atomique déformée par le champ des atomes voisins. Le dépassement de la grandeur E_{at} par l'énergie

des électrons est dû à l'excès dans les électrons du métal d'une énergie cinétique E_c (par rapport à celle associée à l'atome) qui conditionne leur migration dans le réseau cristallin. Donc, l'énergie totale des électrons E peut être considérée comme la somme $E_{at} + E_c$. La valeur maximale de l'énergie E_c des électrons dans la bande est appelée *énergie de Fermi* (appellation donnée en l'honneur du physicien italien Enrico Fermi à cause de sa grande contribution au développement de la théorie quantique de l'état métallique).

L'étude des bandes énergétiques dans les corps solides peut être menée expérimentalement par différentes méthodes physiques.

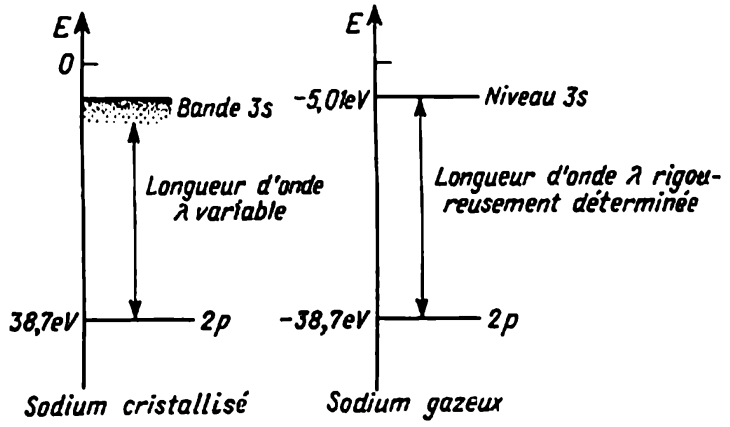


Fig. 150. Formation du rayonnement X mou du sodium

On ne mentionnera ici que la possibilité de leur étude sur la base des rayons X émis par les cristaux soumis au bombardement par des électrons.

Les électrons rapides en percutant le cristal « éjectent » les électrons des couches internes des atomes, et sur les orbitales vides se transportent les électrons des niveaux supérieurs, l'opération s'accompagnant d'une émission de quanta de rayons X. C'est ainsi que dans le sodium métallique la vacance de la sous-couche $2p$ peut accepter l'électron d'une bande d'énergie située au-dessus. Les électrons d'une bande d'énergie pouvant posséder des énergies diverses, on aura, au lieu d'une raie de rayonnement X, une bande dont la largeur correspond à celle de la bande d'énergie (fig. 150). D'après la répartition de l'intensité dans la bande du spectre on peut apprécier la densité de distribution des niveaux énergétiques dans la bande d'énergie.

Pour que les électrons puissent se mouvoir sous l'action d'un champ électrique, on doit leur communiquer une certaine impulsion émanant du champ et, partant, une certaine énergie. La figure 149 montre que cela est possible, car au-dessus de la bande pleine d'électrons se trouvent une multitude de niveaux énergétiques vides très rap-

prochés sur lesquels peuvent passer les électrons ayant reçu une énergie supplémentaire. Aussi le sodium est-il un conducteur.

Le même phénomène est propre aux autres métaux : ils possèdent une bande d'énergie partiellement saturée.

Tout autre est la situation dans les cristaux de corps ne conduisant pas le courant électrique, appelés *diélectriques*. La figure 151 représente des courbes d'énergies d'interaction entre les atomes pour le diamant. A partir des orbitales $2s$ et $2p$ de N atomes de carbone il se forme dans le diamant deux bandes dont chacune peut accepter $4N$ électrons. La formation de ces bandes est due aux particularités de la symétrie du cristal du diamant. Les électrons externes de tous les

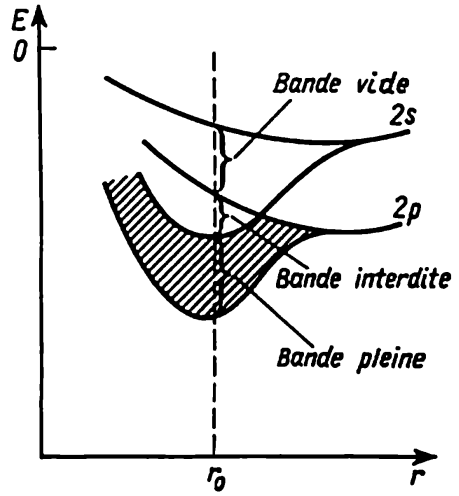


Fig. 151. Formation des bandes d'énergie dans le diamant

atomes (4 électrons de chaque atome) se fixent dans le cristal sur la bande inférieure qui devient *pleine* (*remplie*). La bande à énergie plus élevée reste *vide* (*libre*). Les bandes pleine et vide sont séparées dans l'échelle d'énergie par un intervalle de 7 eV constituant la *bande* (*zone*) *interdite*. Les électrons ne peuvent prendre dans le diamant des énergies dont les valeurs appartiennent à la bande interdite.

Le transport des électrons de la cathode à l'anode, au cas où le diélectrique serait soumis à un champ, est impossible, car les électrons ne peuvent acquérir l'énergie du champ, tous les niveaux énergétiques dans la bande étant occupés. Si le champ est si intense qu'il est capable de communiquer à l'électron de l'énergie dépassant la largeur de la bande interdite, les électrons passent en avalanche sur la bande vide et leur mouvement de la cathode à l'anode s'avère possible, il y a alors *rupture* du diélectrique. La bande interdite voit sa largeur varier suivant la substance. Voici quelques exemples (en eV) : Si (1,21), Ge (0,75), Sn gris (0,08), GaAs (1,45), GaSb (0,8), InAs (0,5), NaCl (7,0).

Si la largeur de la bande interdite n'est pas grande, l'agitation thermique des atomes peut communiquer à certains électrons l'éner-

gie nécessaire à leur passage à travers la bande interdite, la substance possède alors une certaine conductibilité électrique et constitue un *semiconducteur*. La quantité d'électrons passant sur la bande vide, la *bande de conduction*, croît rapidement avec l'élévation de la température. C'est la raison de la forte augmentation de la conductibilité électrique des semiconducteurs avec l'échauffement.

Le passage à travers la bande interdite peut également s'effectuer avec l'absorption d'un quantum. D'où la variation de la conductibilité électrique des semiconducteurs avec le rayonnement.

On admet de façon conventionnelle que pour les semiconducteurs la bande interdite a une largeur de 3 eV au plus. Si elle dépasse cette largeur, les substances concernées sont rangées parmi les diélectriques.

Il est commode d'étudier les variations de propriétés des semiconducteurs additionnés d'impuretés sur l'exemple du germanium dont le réseau cristallin est du type diamant. Les bandes d'énergie du germanium sont analogues à celles du diamant, mais ont une largeur différente.

Avec l'introduction d'une trace d'arsenic dans le germanium, on voit les atomes d'arsenic remplacer les atomes de germanium dans le réseau cristallin. La couche externe de l'atome d'arsenic possède un électron de trop que celle de l'atome de germanium. Aussi tous les électrons de l'arsenic ne peuvent-ils se placer sur la bande pleine. Les électrons excédentaires (un par chaque atome As) passent sur la bande de conduction. L'impureté d'arsenic augmente donc fortement la conductivité du germanium. La conduction liée à la présence d'électrons sur la bande libre est appelée *conduction électronique*.

On observe des variations tout autres en ajoutant du thallium en qualité d'impureté au germanium. Les atomes de thallium se substituant au germanium dans le réseau possèdent sur leur couche externe 3 électrons, un électron de moins que les atomes de germanium. Les électrons du thallium ne remplissent donc pas tous les niveaux de la bande d'énergie inférieure du germanium. Il reste sur cette bande quelques lacunes (une par chaque atome Tl). Une fois soumis à un champ, l'électron du niveau occupé peut facilement passer à un niveau libre plus élevé de la même bande; souvenons-nous que ces niveaux sont très rapprochés. La lacune sera comblée par un électron du niveau plus bas, etc. Les électrons recevront l'impulsion du champ et se déplaceront de la cathode à l'anode. Le mouvement des électrons avec remplissage des niveaux libres ou, comme on dit souvent, des *trous*, est plus aisé de traiter comme un mouvement en sens inverse, de l'anode à la cathode, des trous chargés positivement. Cette conduction est appelée *conduction par trous*.

Les particularités examinées sont dans la nature même des matériaux semiconducteurs, d'où une très large application de ces derniers.

La variation de la conductibilité électrique des semiconducteurs

avec la température a permis de les utiliser dans les *thermistances* (*thermistors*), capteurs de rayonnement destinés à mesurer avec une grande précision les plus petites variations de température. La sensibilité de la conductibilité électrique au rayonnement est utilisée dans les *photorésistances*.

L'utilisation des semiconducteurs ayant en contact des domaines à conduction électronique et par trous s'est montrée particulièrement

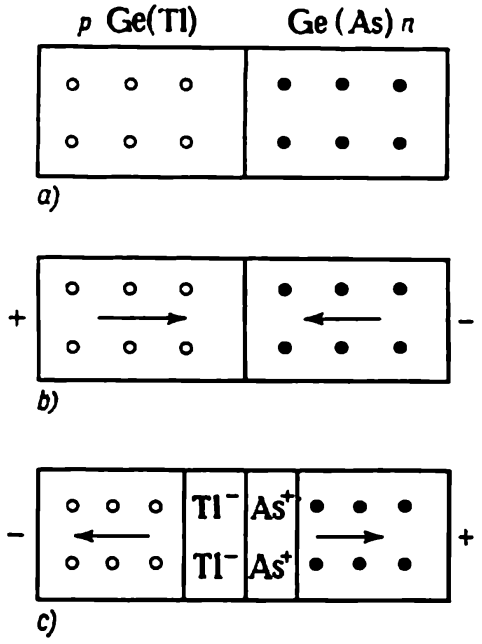


Fig. 152. Principe de fonctionnement d'un redresseur à semiconducteur (schéma)

efficace. Ce contact est appelé *jonction p-n*, les lettres *p* et *n* (positif et négatif) désignant respectivement les domaines à conduction par trous et électronique.

La figure 152 donne le schéma expliquant le fonctionnement de la jonction *p-n* (le germanium additionné d'un côté de As, et de l'autre de Tl) comme redresseur de courant (*diode à semiconducteur*.)

Les porteurs de courant, les électrons et les trous, sont représentés respectivement par des cercles noirs et clairs. Dans le cas où les électrons et les trous se meuvent dans deux sens opposés (v. fig. 152, *b*), le courant passe librement : dans le domaine *p* il est transporté par les trous et dans le domaine *n*, par les électrons. A la limite de ces domaines il se produit un remplissage des trous par les électrons (*recombinaison*). Au contraire, quand la direction du courant change et que les trous et les électrons s'éloignent les uns des autres (v. fig. 152, *c*), dans la zone limitrophe il reste des ions Tl^- et As^+ possédant 4 électrons sur leur couche externe (comme les atomes Ge). La présence de ces ions dans le réseau du germanium n'entraîne ni l'apparition d'électrons dans la bande de conduction ni la formation

de trous dans la bande pleine. La zone limitrophe est dans ce cas dénuée de porteurs de courant, et la jonction *p-n* ne laisse pas passer le courant.

La figure 153 montre le principe de fonctionnement d'un *transistor*, dispositif amplificateur à semiconducteur (*triode à cristal*). Le transistor est composé de trois éléments: deux conducteurs *p*,

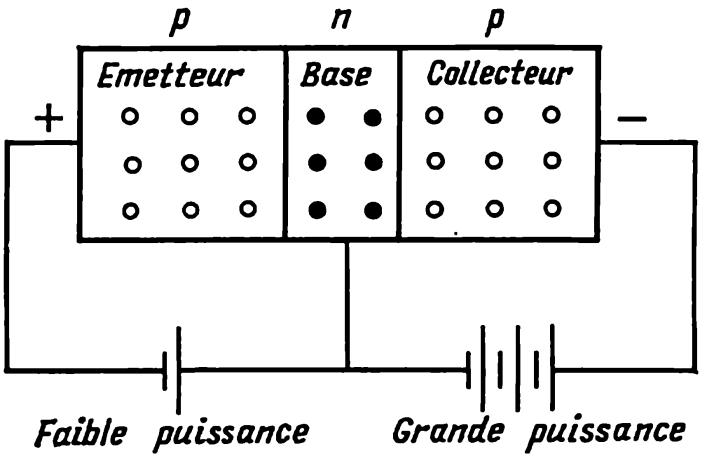


Fig. 153. Principe de fonctionnement d'un transistor (schéma)

l'*émetteur* et le *collecteur*, entre lesquels est située une région très étroite de conduction *n*, appelée *base*. En l'absence de courant dans la jonction émetteur-base, ce dernier ne passe pas dans la jonction collecteur-base, car le mécanisme de la jonction *p-n* base-collecteur est celui représenté sur la figure 152, *c*. L'établissement du courant à travers la jonction émetteur-base a pour effet d'injecter des porteurs de courant dans la base, le collecteur devenant un circuit à courant passant. Au moyen d'un courant de faible puissance dans le circuit émetteur-base il devient possible de contrôler un courant de grande puissance dans le circuit collecteur-base.

La sensibilité exceptionnelle de la résistance électrique des semiconducteurs aux impuretés associée à la nécessité du maintien dans les semiconducteurs d'une conduction de valeur et de type (électronique ou par trous) bien déterminés est la raison des exigences élevées envers la pureté des matériaux utilisés pour leur préparation.

CHAPITRE 2

ÉTATS LIQUIDE ET AMORPHE

1. Structure des liquides. L'état liquide est un état intermédiaire entre les états cristallin et gazeux (v. la figure 116). Aussi à de hautes températures les propriétés du liquide se rapprochent-elles de celles d'un gaz non parfait (où les collisions intermoléculaires sont très fréquentes) et à de basses températures, de celles des milieux cristallins. C'est ainsi que si l'on échauffe le liquide sous une pression progressivement croissante (car autrement il se transformera en vapeur), on peut aboutir à un état pour lequel la vaporisation du liquide ne s'accompagne pas d'une dépense d'énergie. Cet état est appelé *critique*. Il lui correspond une température et une pression critiques qui sont différentes pour les diverses substances (v. la figure 116). Au *point critique toutes les propriétés* du liquide et de la vapeur (énergie, densité, etc.) deviennent identiques. Par suite, si l'on échauffe le liquide sous la pression critique, une fois la température critique atteinte, on ne pourra distinguer le liquide de sa vapeur * ni par la nature du mouvement des particules ni par la structure.

D'un autre côté, la similitude du liquide et du gaz (le mot « gaz » doit être pris pour synonyme de celui de « vapeur ») va décroissant à mesure que la température s'abaisse, pour faire place à une ressemblance croissante entre le liquide et les cristaux appropriés. Cette ressemblance devient maximale au voisinage du point de cristallisation. Mais même au point de cristallisation ces deux états diffèrent **. Toutefois, la modification des propriétés de la substance avec sa solidification (fusion) n'est pas en général importante. Il est aisé de le voir sur l'exemple de quelques métaux présentés au *Tableau 26* qui fournit les variations relatives du volume molaire v, de la chaleur spécifique c et du coefficient de compressibilité $\varkappa$ au

---

* La similitude du gaz et du liquide se manifeste également par le fait que les mélanges de gaz fortement comprimés se scindent en couches rappelant ainsi la démixtion de certains liquides à solubilité réciproque limitée.

** Des expériences ont montré que même à de très hautes pressions les différences entre les propriétés de la substance liquide et cristalline se maintiennent.

cours de la fusion, ainsi que les chaleurs de fusion ΔH_{fus} de ces métaux. Il faut souligner que la situation est analogue pour d'autres substances (et non seulement pour les métaux) et pour de nombreuses autres propriétés (et non seulement pour le volume molaire, la chaleur spécifique et le coefficient de compressibilité). C'est ainsi que pour la plupart des substances la variation de volume avec la cristallisation atteint environ 10 %. Cela signifie que la distance entre les particules ne se modifie que de ~3 %, c'est-à-dire que l'arrangement des particules dans le liquide est proche de leur empilement dans le cristal. Les valeurs relativement voisines de la chaleur spécifique du liquide en fusion et du liquide solidifié témoignent de leur côté de la ressemblance de l'agitation thermique des particules au sein des liquides et des solides. La ressemblance entre leurs états énergétiques au point de fusion est également soulignée par le fait qu'à la différence des chaleurs de vaporisation ΔH_{vap}, les chaleurs de fusion ΔH_{fus} ne sont pas grandes. C'est ainsi que pour HI $\Delta H_{vap} = 5$ et $\Delta H_{fus} = 0{,}7$ kcal/mole (v. également le *Tableau 26*). Autrement dit, dans le liquide, du moins au voisinage du point de cristallisation, l'arrangement ordonné des particules propre aux cristaux ne se perd que partiellement. Les conceptions s'appuyant sur le fait de la similitude des propriétés du liquide et du cristal ont été pour la première fois formulées par Iakov Frenkel (1934).

Tableau 26

Quelques caractéristiques de plusieurs métaux au point de fusion

Métal	t_{fus}, °C	$\frac{v_l - v_c}{v_c} 100$	$\frac{c_l - c_c}{c_c} 100$	$\frac{\varkappa_l - \varkappa_c}{\varkappa_c} 100$	ΔH_{fus}, kcal/atome-g
Cd	321	4,7	3,4	30,0	1 47
Hg	—39	3,6	—2,4	6,4	0,55
Pb	327	4,8	7,7	8,3	1,20
Sn	232	2,8	—6,3	21	1,66

L'existence dans le liquide d'un arrangement spatial ordonné des molécules est confirmée par nombre d'autres faits, en particulier par des expériences de diffusion de la lumière, des rayons X, des neutrons et des électrons.

Les diagrammes de Debye-Scherrer établis pour les liquides à des températures proches de la température de cristallisation, se sont révélés semblables aux radiogrammes des cristaux. Ils ne diffèrent que par le flou des anneaux qui augmente avec la température.

Les résultats de l'analyse structurale aux rayons X des liquides peuvent être interprétés en assimilant leur structure soit à un rassemblement de multiples agrégats ultramicroscopiques et fortement

déformés soit à un motif structural continu dont les éléments de structure sont délimités par leurs voisins proches.

La première hypothèse suppose l'existence d'un grand nombre d'« îlots cristallins » (appelés *groupes cybotactiques*) séparés par des domaines d'arrangement désordonné des particules. Ces groupes n'ont pas de frontières nettes et passent graduellement aux domaines d'arrangement désordonné des particules. Ils sont mobiles et peuvent non seulement perdre et acquérir de nouvelles particules mais également se désintégrer et se reformer. De même que dans le gaz ils se déplacent dans le volume occupé, dans les cristaux ils oscillent autour de la position d'équilibre. L'échauffement raccourcit la durée de vie « stationnaire » des groupes cybotactiques, tandis que le refroidissement aboutit à un effet contraire. La notion de liquide se forme donc sur la base de la synthèse des notions sur les gaz et les cristaux — l'existence simultanée d'un arrangement ordonné des molécules dans un volume limité et d'une distribution irrégulière dans tout le volume.

La seconde hypothèse se ramène à la conception de *structure quasi cristalline* du liquide : chaque molécule est entourée de ses voisines qui se disposent autour d'elle de la façon presque identique à leur arrangement dans le cristal de la même substance. Toutefois, la seconde couche présente déjà des écarts de la régularité, qui augmentent à mesure que l'on s'éloigne de la molécule prise comme référence. Autrement dit, l'écart de l'arrangement régulier, à mesure que l'on s'éloigne de la molécule concernée, s'accroît systématiquement et à grande distance devient très important, le liquide présentant un *ordre à courte distance*. C'est en quoi consiste la différence de la structure du liquide de celle du cristal qui se caractérise par une répétition rigoureuse du même élément de structure (ion, atome, groupe d'atomes, molécules) dans toutes les directions, c'est-à-dire par un *ordre à grande distance*. Donc, pour $T \to T_{cris}$ le liquide est un cristal perturbé qui a perdu l'ordre à grande distance.

Laquelle de ces hypothèses est préférable, la question n'est pas encore tranchée. Mais ce qui importe, c'est que le liquide possède un certain ordre, qui est d'autant plus élevé que le liquide est près du point de fusion, et que les deux hypothèses permettent d'interpréter les propriétés du liquide.

L'étude de la diffusion des rayons X dans les liquides composés de molécules polyatomiques a montré non seulement l'existence d'un ordre dans la disposition des molécules mais également une certaine régularité dans l'orientation mutuelle des particules. Cette orientation s'accentue pour les molécules polaires et dans les cas où se manifeste l'action de la liaison hydrogène.

Quoique avec la cristallisation du liquide l'arrangement des particules varie, en général, très peu, il existe tout de même, à côté des substances pour lesquelles cette variation est presque insensible,

beaucoup d'autres auxquelles elle confère une structure absolument différente. Dans ce dernier cas, quand la cristallisation conduit à un « réarrangement » des particules, la formation des cristaux s'avère plus difficile. Cette inhibition de la cristallisation conditionne la possibilité de *surfusion* du liquide, c'est-à-dire de son refroidissement au-dessous du point de fusion. Comme le degré de surfusion sera, toutes les autres conditions étant égales d'ailleurs, d'autant plus grand que moins sont « isostructurés » les états liquide et solide de la substance, il devient possible d'après l'aptitude à la surfusion d'apprécier indirectement la nature de la structure du liquide.

Le mouvement désordonné des molécules du liquide aboutit à des variations continues des distances entre ces dernières. Cela peut être exprimé ainsi : la structure du liquide est de nature statistique. C'est en quoi consiste la différence essentielle entre le liquide et les cristaux. La nature statistique de la régularité de l'arrangement des molécules dans le liquide implique des *fluctuations*, c'est-à-dire des écarts constants non seulement de la densité moyenne mais également de l'orientation moyenne, vu que les molécules du liquide sont susceptibles de former des groupes où domine une orientation déterminée. Plus faible est la valeur de ces écarts, plus ils sont fréquents.

En chimie inorganique, parmi les corps liquides l'eau et les solutions d'électrolytes aqueuses présentent le plus d'intérêt ; on s'y arrêtera donc en détail.

2. Structure de l'eau liquide. Comme il a été déjà mentionné, les molécules H_2O dans le réseau cristallin de la glace sont associées par des liaisons hydrogène. La structure cristalline de la glace est loin d'avoir un assemblage compact. Si l'on effectue le calcul inverse de celui de la page 317 et si à partir du rayon de la molécule, H_2O dans la structure de la glace, déterminé par l'analyse structurale aux rayons X (1,38 Å), on trouve la densité de l'eau correspondant à l'assemblage compact, on obtiendra la valeur 2,0. Cette valeur surpasse de deux fois la densité de la glace qui vaut 0,9.

En 1933, John Bernal et R. Fowler, ayant les premiers réalisé des études détaillées aux rayons X de l'eau, établirent qu'on observe dans l'eau des fragments de la structure de la glace, des « îlots cristallins ». Pour l'eau ce phénomène est plus marqué que pour les autres liquides. Pour la plupart des molécules de l'eau liquide on observe un entourage tétraédrique qu'elles possédaient dans la structure de la glace : la *coordinence moyenne* des molécules de l'eau liquide est voisine de 4 ; à 2, 30 et 83 °C elle vaut respectivement 4,4 ; 4,6 et 4,9. La plupart des liaisons hydrogène associant les molécules H_2O dans le réseau de la glace se conservent dans l'eau : la proportion des liaisons hydrogène rompues à 0, 25, 60 et 100 °C est respectivement égale à 9, 11, 16 et 20 %.

La présence d'éléments de la structure cristalline, à côté d'un moment dipolaire important de la molécule H_2O, est la raison d'une très grande valeur de la constante diélectrique ε de l'eau ; à 25 °C elle vaut 79,5. Donc, l'interaction des particules chargées dans un milieu aqueux est d'environ 80 fois plus faible que dans le vide. Grâce à quoi tous les composés ioniques se dissocient dans les solutions aqueuses. A la différence des solvants à ε moindre, la dissociation dans le milieu aqueux est pratiquement complète. Dans la solution aqueuse se dissocient en ions de nombreux composés dont les molécules possèdent des liaisons polarisées, par exemple les halogénures d'hydrogène, H_2S, les sels de cadmium, etc. Pour ces composés le degré de dissociation peut être inférieur à 100 %.

3. Solutions d'électrolytes. La plupart des substances inorganiques dans les solutions se trouvent dissociées en ions. La présence d'ions dans les solutions électrolytiques conditionne leur conductibilité électrique, la rapidité des réactions d'échange ainsi qu'un grand nombre d'autres phénomènes.

La raison de la dissociation de la substance dissoute (soluté) en ions est l'interaction intense entre les ions et les molécules du solvant, la *solvatation des ions*. Un cas particulier de solvatation est l'*hydratation*, c'est-à-dire l'interaction entre les ions et l'eau.

C'était Mendéléïev qui, dans les années soixante du siècle dernier, attira l'attention sur l'interaction entre le soluté et le solvant et formula la *théorie chimique des solutions* selon laquelle les solutions aqueuses contiennent une série de substances associées à l'eau, les *hydrates*, composés instables qui se transforment l'un en l'autre. En appliquant des méthodes d'étude physico-chimiques, Mendéléïev démontra l'existence de telles combinaisons en phase liquide (dans les systèmes H_2SO_4—H_2O, C_2H_5OH—H_2O, CH_3OH—H_2O). De fait, on sait maintenant qu'il existe dans les solutions des associations moléculaires relativement stables qui se forment à partir des molécules de solvant et de soluté. A mesure que la polarité du solvant diminue, la tendance à former des composés moléculaires s'atténue. Souvent la liaison du solvant avec la substance dissoute se conserve à l'état solide : avec la cristallisation il se précipite à partir de la solution des *solvates cristallisés*. Exemples : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $LiClO_4 \cdot 4CH_3OH$, $AlBr_3 \cdot C_6H_6$. L'eau de cristallisation est présente dans la composition de nombreux sels, tandis que l'« alcool de cristallisation » n'est pas fréquent, quant à l'« octane cristallin » par exemple, il s'observe très rarement.

La notion d'*hydratation des ions* fut introduite dans la science en 1889-1890 par les physico-chimistes russes Ivan Kabloukov et Vladimir Kistiakovski. Ayant associé la théorie chimique des solutions de Mendéléïev à la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius, cette notion s'avéra très avantageuse pour l'interprétation des propriétés des solutions d'électrolytes.

L'intensité de l'interaction ions-molécules d'eau peut être caractérisée par la *chaleur d'hydratation* ΔH_h, c'est-à-dire par la quantité de chaleur dégagée avec le passage d'un ion-gramme ($6{,}023 \cdot 10^{23}$ ions) du vide dans la solution aqueuse. La grandeur ΔH_h peut être obtenue à partir de données expérimentales ; il existe également des procédés de son calcul théorique.

Pour le calcul de ΔH_h à partir de données expérimentales, il faut connaître l'énergie réticulaire U_0 et la chaleur de dissolution des sels ΔH_d. Le processus de dissolution du sel peut être divisé en pensée en deux stades : la désagrégation du réseau cristallin en ions associée à l'absorption de la chaleur égale à U_0, et l'hydratation suivie d'un dégagement de chaleur d'hydratation ΔH_h *. Il est évident que l'effet thermique de dissolution du sel est égal à la somme algébrique de ces deux grandeurs :

$$\Delta H_d = \Delta H_h + U_0,$$

d'où

$$-\Delta H_h = U_0 - \Delta H_d. \qquad \text{(IV.21)}$$

Comme on le sait, les énergies réticulaires sont connues pour de nombreux sels, tandis que les chaleurs de dissolution se déterminent assez facilement dans les expériences. Compte tenu de ces grandeurs, on est en mesure d'obtenir les chaleurs d'hydratation à l'aide de l'équation (IV.21). Il est également possible d'établir la variation d'entropie au cours de l'hydratation ΔS_h et au moyen de l'équation $\Delta G_h = \Delta H_h - T\Delta S_h$ d'obtenir la variation d'énergie de Gibbs avec le passage des ions du vide dans la solution. La grandeur ΔG_h est souvent appelée *énergie d'hydratation*. Les énergies et les chaleurs d'hydratation se différencient de quelques pour cent, c'est ainsi que dans les calculs et les confrontations peu précis on substitue souvent aux valeurs de ΔG_h celles de ΔH_h qui sont connues pour un grand nombre d'ions.

En résolvant l'équation (IV.21), on obtient la somme des chaleurs d'hydratation des deux espèces d'ions engagés dans le sel, des cations et des anions. Pour obtenir les chaleurs d'hydratation des ions individuels, cette somme doit être divisée en composantes cationique et anionique. Le choix de la méthode appropriée constitue un problème relativement ardu. En 1953, Kapoustinski, Drakine et Jakouchevski montrèrent que les ions isoélectroniques à charges opposées (par exemple Na^+ et F^-, K^+ et Cl^-, etc.) possèdent dans les solutions aqueuses des propriétés très peu différentes et que cette distinction s'atténue avec l'accroissement des dimensions des ions. On peut donc déterminer avec une précision suffisante les paramètres des ions Cs^+ et I^- en divisant en deux les valeurs sommées pour

* D'après la règle des signes adoptée actuellement le signe « moins » correspond au dégagement de chaleur.

CsI. Une fois en possession de ces valeurs, on peut obtenir les données pour d'autres ions. Dans la dernière colonne du *Tableau 27* on a présenté les énergies d'hydratation de quelques ions calculées de cette façon.

Comme il ressort du *Tableau 27*, les énergies d'hydratation des ions à une charge sont de l'ordre de grandeur de 100 kcal ; des ions à deux charges, de l'ordre de 300-600 kcal ; des ions à trois charges, de l'ordre de 800-1100 kcal. L'effet énergétique d'hydratation n'est pas moins important que l'effet d'interaction chimique ordinaire. On voit également que l'énergie d'hydratation des ions diminue dans le groupe de la classification périodique des éléments (ce qui est dû à l'augmentation des rayons ioniques).

Tableau 27

Paramètres de l'hydratation des ions à configuration des gaz rares (ΔG_h, kcal/ion-g)

Ion	n	d_{Me-H_2O}, Å	ΔG_h^I	ΔG_h^{II}	ΔG_h
Li^+	4	2,02	—91	—48	—121
Na^+	6	2,42	—81	—43	—97
K^+	6	2,79	—67	—39	—79
Rb^+	8	2,92	—72	—38	—74
Cs^+	8	3,10	—66	—36	—66
Be^{2+}	4	1,62	—379	—216	—577
Mg^{2+}	6	2,04	—287	—190	—450
Ca^{2+}	6 ; 8	2,42	—234	—171	—373
Sr^{2+}	8	2,60	—214	—163	—341
Ba^{2+}	8	2,74	—188	—158	—310
Al^{3+}	6	1,88	—670	—448	—1091
Y^{3+}	9	2,44	—507	—384	—850
La^{3+}	9	2,74	—457	—355	—771

La figure 154 montre le parallélisme de variations des chaleurs d'hydratation d'ions à une et à double charges présentant la configuration des gaz rares.

La plupart des ions sont solidement liés aux molécules d'eau qui les entourent en formant des *complexes hydratés*. Ces derniers se conservent souvent dans les *hydrates cristallisés* obtenus par précipitation du sel à partir de la solution. C'est ainsi que l'analyse radiocristallographique des composés tels que $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaSO_4 \cdot 10H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ montre qu'ils contiennent les ions complexes $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Na(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$.

Le *Tableau 27* fournit les coordinences n des ions et les distances séparant l'ion des molécules d'eau adjacentes d_{Me-H_2O} qu'a permis d'obtenir l'analyse radiocristallographique des hydrates cristallisés.

Une analyse radiocristallographique précise de la structure des solutions (Skrychevski, Doroch) a établi que les distances entre l'ion et les molécules H_2O adjacentes se conservent également dans la phase liquide.

On peut donc différencier l'*hydratation primaire* (interaction entre l'ion et les molécules H_2O adjacentes) et l'*hydratation secondaire* (interaction entre l'ion et les molécules H_2O plus éloignées).

L'équation du calcul théorique de l'énergie d'hydratation a été établie pour la première fois par Born en 1920. Elle a été déduite en

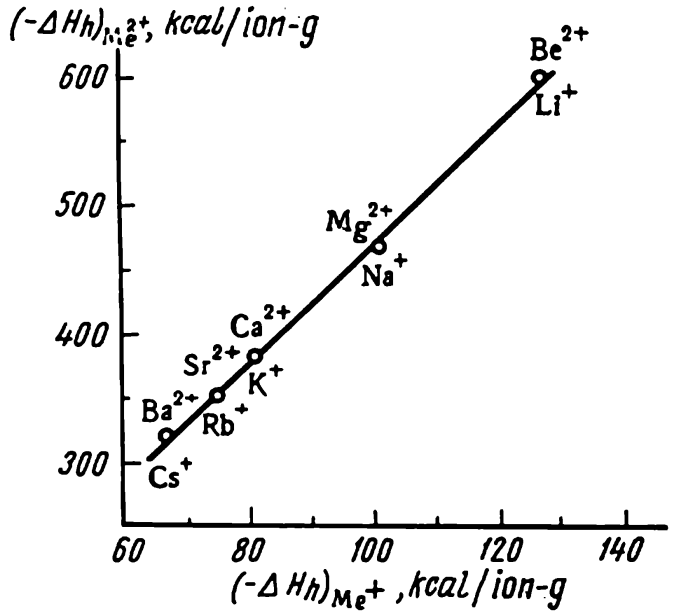


Fig. 154. Interdépendance des chaleurs d'hydratation des cations Me^+ et Me^{2+}

posant que l'énergie de transfert de l'ion du vide dans la solution aqueuse est égale à la différence de *travaux de la mise en charge* de la particule dans ces milieux. A des fins de simplification l'ion est assimilé à une sphère conductrice de rayon r.

Le travail de la mise en charge de la sphère peut être calculé en imaginant que la charge est transportée par de petites quantités dq_1, dq_2, . . . de l'infini sur la surface de cette sphère. Le travail dA développé pour la création de la charge supplémentaire dq à la surface de la sphère, dont la charge est égale à q, s'exprimera par la relation

$$dA = q\,dq/r.$$

Le travail global effectué avec l'élévation de la charge de 0 à q sera égal à

$$A = \int_0^q (q/r)\,dq = q^2/2r. \qquad \text{(IV.22)}$$

Pour une charge mise dans un milieu à constante diélectrique ε

on peut obtenir de façon analogue

$$A = q^2/2\varepsilon r. \qquad \text{(IV.23)}$$

En soustrayant l'expression (IV.22) de (IV.23), on peut ainsi obtenir l'équation de l'énergie d'hydratation :

$$-\Delta G_h = (q^2/2r)\ [1 - (1/\varepsilon)]. \qquad \text{(IV.24)}$$

Etant donné que pour les ions $q = ez$, on peut écrire l'équation (IV.24) sous la forme

$$-\Delta G_h = (e^2z^2/2r)\ [1 - (1/\varepsilon)]. \qquad \text{(IV.25)}$$

L'équation de Born (IV.15) fournit les valeurs des énergies d'hydratation qui diffèrent généralement des valeurs expérimentales de quelques dizaines de pour cent. Cette divergence est toute naturelle vu la nature grossière de l'approximation adoptée dans le modèle utilisé pour la déduction de l'équation, l'ion étant assimilé à une sphère chargée conductrice et le solvant à un milieu continu à constante diélectrique ε. Mais cette équation est très simple et permet d'apprécier correctement l'ordre de grandeur de ΔG_h, aussi est-elle largement utilisée.

Ces dernières années des données de plus en plus nombreuses établissent que l'interaction entre les ions et les molécules de solvant est essentiellement conditionnée par des facteurs de la chimie quantique et de par sa nature rappelle la formation de la liaison de coordination dans les composés complexes.

Cette approche du problème de la solvatation a fait ses premiers pas dans les travaux de Bernal et Fowler qui avaient signalé que les énergies d'hydratation es cations se rapprochent en valeur de la somme des énergies d'ionisation $\sum I$ associées à la transformation de l'atome neutre en ion correspondant. Bernal et Fowler ont supposé que l'interaction entre les ions et le solvant se réduise essentiellement à la restitution à l'ion des électrons qui lui manquent pour former la particule neutre. Par la suite, cette approche a été développée par Mikhaïlov et Drakine qui ont mis au point une méthode de calcul des énergies et des entropies d'hydratation permettant d'obtenir les valeurs qui s'accordent parfaitement avec les données expérimentales.

Etant donné que l'ion présent dans la solution constitue un complexe solvaté, essentiellement aux dépens de l'interaction avec les doublets non partagés d'atomes donneurs d'électrons du solvant (habituellement les atomes d'oxygène ou d'azote), l'énergie de solvatation est relativement peu influencée par les autres molécules de solvant. Aussi les énergies de solvatation des ions sont-elles très proches pour les différents solvants dont l'atome donneur d'électrons est le même. C'est ainsi que les énergies de solvatation de l'ion Li^+ dans H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH et HCOOH valent respectivement —121,0 ; —120,0 ; —119,0 et —120,0 kcal/ion-g.

L'interaction donneur-accepteur d'électrons entre le solvant et l'ion hydrogène est particulièrement intense. Ce dernier se lie solidement avec une molécule de solvant. Dans les solutions aqueuses il forme l'ion hydroxonium H_3O^+.

Au cours de l'étude de la solvatation des ions il faut tenir compte de l'effet d'insertion de l'ion dans la structure du solvant dans lequel, de ce fait, il se forme un trou et les liaisons entre les molécules se rompent. Pour les solutions

aqueuses l'énergie de formation de ce trou A_t peut être calculée approximativement à partir de l'énergie de la liaison hydrogène $E_{O...H}$, qui vaut 5 kcal/mole, selon l'équation

$$A_t = 0{,}9nE_{O...H}, \qquad (IV.26)$$

où n est la coordinence de l'ion;

0,9 le facteur qui tient compte de ce qu'à 25 °C 10 % des liaisons hydrogène de l'eau sont déjà rompus.

Comme on le sait déjà, chaque molécule H_2O peut former quatre liaisons hydrogène avec ces voisines. Faisant face à l'ion, par l'un de ses côtés, elle ne peut établir avec les molécules adjacentes de la seconde enveloppe d'hydratation que deux liaisons hydrogène. La liaison ne s'établissant qu'avec deux molécules, à chacune des molécules on ne peut attribuer que 1/2 d'énergie de liaison, d'où

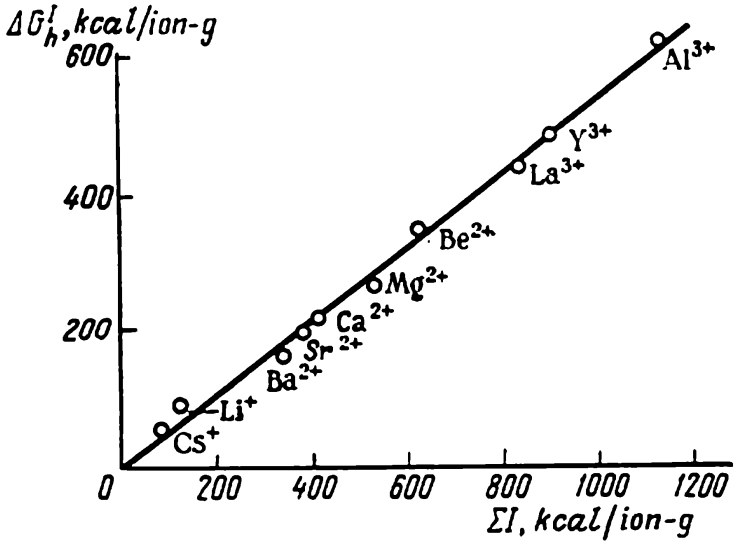


Fig. 155. Variation de l'énergie d'hydratation primaire avec l'énergie d'ionisation totale

l'apparition de l'expression du produit $nE_{O...H}$. En tenant compte de ce qui vient d'être exposé, on peut écrire l'expression de l'énergie d'hydratation de l'ion ΔG_h sous forme de la somme

$$\Delta G_h = \Delta G_h^I + \Delta G_h^{II} - A_t, \qquad (IV.27)$$

où ΔG_h^I et ΔG_h^{II} sont respectivement les énergies des hydratations primaire et secondaire.

L'équation de Born (IV.25) qui ne tient pas compte de l'interaction donneur-accepteur d'électrons entre l'ion et le solvant fournit un résultat imprécis lors du calcul de l'énergie d'hydratation totale, mais elle est valable pour le calcul de l'énergie d'hydratation secondaire. Pour le calcul de ΔG_h^{II}, il faut dans l'équation (IV.25) porter le rayon du complexe hydraté, qui est la somme du rayon ionique et du diamètre de la molécule d'eau. Ayant obtenu A_t et ΔG_h^I et connaissant les valeurs expérimentales de ΔG_h^I, on peut d'après l'équation (IV.27) calculer ΔG_h^I. Le *Tableau 27* nous fournit les résultats de ces calculs. Généralement, ΔG_h^I est beaucoup plus grand que ΔG_h^{II}. La figure 155 fait ressortir que ΔG_h^I est proportionnel à $\sum I$ pour les ions du type gaz rares.

Tout ce qui vient d'être exposé sur la solvatation des ions se rapporte à des solutions très diluées. En passant aux solutions de concentrations moyenne et forte, le caractère des interactions se complique sensiblement. A l'interaction

entre les ions et le solvant il se superpose celle des ions entre eux. Si la concentration de l'électrolyte n'est pas grande, il se forme autour des ions des *atmosphères ioniques* composées d'ions de charges opposées. Dans des solutions plus concentrées il se forme des associés d'ions solvatés : *doublets ioniques*, *triplets ioniques*, etc. Enfin, dans des solutions très concentrées le solvant manque pour la formation d'enveloppes de solvatation et les ions sont désolvatés. C'est en rapport avec ce fait qu'en 1953 Michtchenko et Soukhotine ont formulé la notion de *limite de solvatation totale*, c'est-à-dire d'une concentration de la solution pour laquelle il y a suffisamment de solvant à la formation des premières sphères solvatées. Le franchissement de la limite de solvatation totale s'accompagne d'un brusque changement de plusieurs propriétés des solutions.

La mise au point de la théorie quantitative de l'état liquide est actuellement l'objet d'efforts de nombreux chercheurs, mais l'élaboration d'une telle théorie rencontre de grandes difficultés. L'analyse théorique se heurte au fait que dans le liquide il y a simultanément une intense interaction entre les particules et un grand désordre dans leur arrangement. On ne peut donc, comme pour l'échafaudage de la théorie des états gazeux et solide, faire appel à des modèles simples : la notion de gaz parfait, c'est-à-dire de matière infiniment raréfiée dont les particules ne sont soumises à aucun ordre, ou la notion de cristal parfait dans lequel une grande densité va de pair avec un arrangement ordonné de particules.

4. Etat amorphe. Les substances amorphes diffèrent des corps cristallins par *isotropie*, autrement dit par le fait que, comme pour

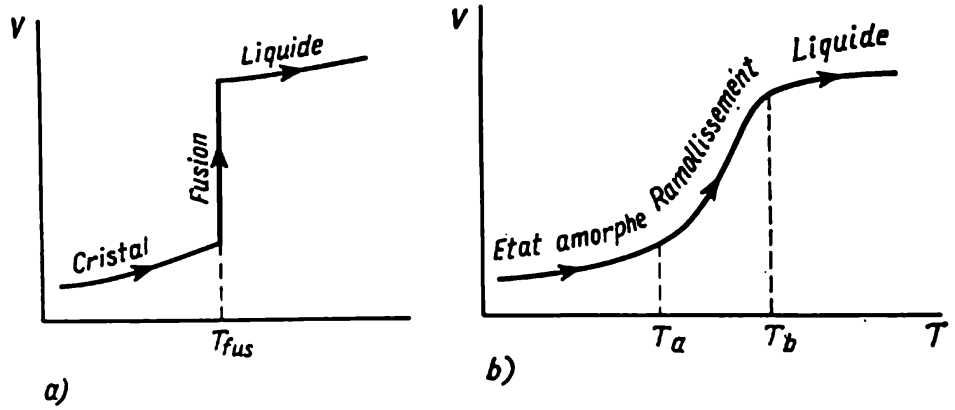


Fig. 156. Variation du volume avec l'échauffement de corps cristallins (*a*) et amorphes (*b*)

le liquide, les valeurs d'une propriété donnée ne varient pas avec le changement de direction au sein de la substance.

La structure amorphe, de même que celle du liquide, obéit à un ordre à courte distance. Aussi le passage du corps amorphe de l'état solide à l'état liquide ne s'accompagne-t-il pas de modifications de propriétés par saut brusque. C'est le second critère important qui permet de distinguer le solide amorphe du solide cristallin. C'est ainsi qu'à la différence du corps cristallin présentant un *point de fusion* T_{fus} qui marque une brusque variation des propriétés (fig. 156, *a*)

le corps amorphe se caractérise par un *intervalle de ramollissement* $T_a \div T_b$ et une variation ininterrompue des propriétés (fig. 156, *b*). Cet intervalle peut atteindre des dizaines et même des centaines de degrés suivant la substance. L'existence d'un intervalle de ramollissement pour lequel la substance se trouve dans un état plastique est le témoignage direct de la non-équivalence structurale de ses particules et, partant, de la rupture graduelle de ses liaisons au cours de l'échauffement. Toutefois, cette non-équivalence n'est pas si grande, car indirectement on en a la confirmation dans la valeur très petite de la chaleur de transformation du corps amorphe en corps cristallin.

Ce n'est pas sans raison qu'on a parlé de cette transformation, car le corps amorphe est moins stable que le corps cristallin. Aussi tout corps amorphe peut-il prendre une forme cristalline, et ce processus doit être exothermique. La chaleur de formation d'un corps amorphe est donc inférieure à celle d'un corps cristallin (obtenus à partir des mêmes substances de départ). C'est ainsi que les chaleurs de formation des modifications amorphe et cristalline de B_2O_3 à partir des éléments sont respectivement égales à —299,7 et —304,2 kcal/mole. Cet exemple confirme aussi la différence minime entre la structure des cristaux et des corps amorphes, tandis que la commensurabilité de la chaleur de transition (dans l'exemple donné elle est de 4,5 kcal/mole) avec les chaleurs de fusion confirme la similitude des états amorphe et liquide.

Fort souvent, les formes amorphes et cristallines sont des états différents d'une même substance. C'est ainsi qu'il existe des formes amorphes d'une série de substances simples (soufre, sélénium, etc.), d'oxydes (B_2O_3, SiO_2, GeO_2, etc.). Toutefois, on n'arrive pas à cristalliser de nombreuses substances amorphes, en particulier la plupart des polymères organiques.

La cristallisation des corps amorphes est pratiquement très rare, car les variations structurales sont freinéees par la grande viscosité des solides. Aussi si l'on n'a pas recours à des procédés spéciaux, par exemple à une action prolongée des hautes températures, le passage à l'état cristallin s'effectue à une vitesse diminuant infiniment. Dans ce cas on peut considérer que le corps amorphe est suffisamment stable.

En assimilant le corps amorphe à un liquide et en l'identifiant à un liquide surfondu qui s'est « figé » par suite d'une très grande viscosité, il faut se rappeler, qu'à la différence du liquide, l'échange de places entre les particules voisines dans le corps amorphe ne se réalise pratiquement pas. La grande viscosité des substances en fusion s'oppose au mouvement et à la réorientation des molécules, ce qui empêche la formation de germes de phase solide. Aussi avec le refroidissement rapide des liquides (substances en fusion), ces derniers se solidifient-ils non en état cristallin mais en état amorphe.

Les corps amorphes typiques étant des verres de silicate, l'état amorphe est dit *vitreux* (en sous-entendant sous le mot « verre » une substance en fusion figée d'une façon amorphe, c'est-à-dire sans cristallisation). L'énorme viscosité des verres leur permet de se conserver des milliers d'années sans traces apparentes de cristallisation.

Les *polymères* sont également des substances amorphes. Ils se distinguent des corps amorphes ordinaires par le fait qu'ils se forment à partir des liquides (monomères) correspondants non par abaissement de la température, mais par combinaison chimique des molécules. La seconde différence réside dans le fait que le passage de l'état amorphe à l'état cristallin n'affecte que certains domaines, car de grandes dimensions des molécules s'opposent à l'acquisition d'un ordre rigide : il est difficile aux grandes molécules mutuellement enchevêtrées d'acquérir une disposition symétrique dans l'espace.

Plus les particules sont elles-mêmes symétriques, plus leur arrangement est symétrique et moins est forte la liaison entre elles à l'état liquide, plus de raisons on a de s'attendre à ce que le refroidissement du liquide aboutisse à une cristallisation. De fait, les métaux fondus, dont l'arrangement des atomes est proche de l'assemblage compact, cristallisent aisément, tandis que les silicates fondus se transforment souvent en corps vitreux. Les composés organiques comportant des hydroxyles (la glycérine par exemple), qui, à la différence des hydrocarbures, durcissent habituellement sans cristalliser, manifestent de la sorte l'influence des liaisons hydrogène.

I. Détermination du rapport e/m pour l'électron. Soit un faisceau d'électrons passant entre les armatures d'un condensateur (fig. 157). Au sein du condensateur sur l'électron agit la force du champ électrique

$$f_{\text{él}} = eE = eV/d, \tag{1.1}$$

où e est la charge de l'électron;
E l'intensité du champ créé par le condensateur;
V la tension sur les armatures;
d la distance séparant les armutures.

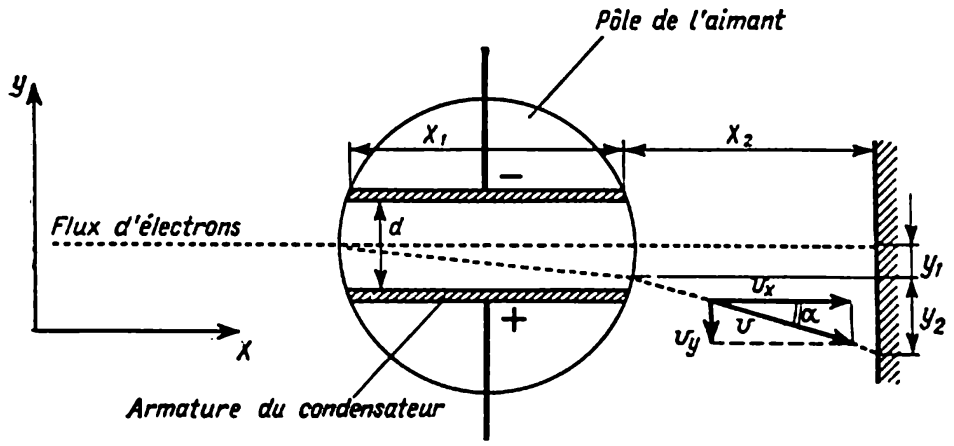


Fig. 157. Détermination du rapport e/m pour l'électron

Cette force communique à l'électron l'accélération a dans la direction de l'axe des y:

$$f_{\text{él}} = m_e a, \tag{1.2}$$

où m_e est la masse de l'électron.
Des équations (1.1) et (1.2) il vient

$$a = (e/m_e)\ (V/d). \tag{1.3}$$

Durant le temps t que l'électron passe entre les armatures du condensateur, il parcourt la distance y_1 qu'on peut déterminer par la relation

$$y_1 = \frac{1}{2} at^2 \tag{1.4}$$

avec

$$t = x_1/v_x, \tag{1.5}$$

où x_1 est la longueur de l'armature;

v_x la composante de la vitesse de l'électron sur l'axe des x, v_x est égale à la vitesse de l'électron en l'absence du champ v_0, car ce dernier n'agit pas dans la direction des x. Compte tenu de (1.3)-(1.5), il vient

$$y_1 = \frac{1}{2}(e/m_e)(V/d)(x_1^2/v_x^2). \tag{1.6}$$

Le tronçon y_2 s'obtient des relations qui découlent directement de la figure 157:

$$y_2 = x_2 \operatorname{tg} \alpha, \quad \operatorname{tg} \alpha = v_x/v_y$$

et de la formule $v_y = at$. De là, compte tenu de (1.3)-(1.5), il vient

$$y_2 = (e/m_e)(V/d)(x_1 x_2/v_x^2). \tag{1.7}$$

En additionnant (1.6) et (1.7), on obtient pour la distance entre les traces du faisceau laissées sur l'écran en l'absence et en présence du champ:

$$y = y_1 + y_2 = (e/m_e)(V/d)(x_1/v_x^2)\left(\frac{1}{2}x_1 + x_2\right). \tag{1.8}$$

Or, dans la relation (1.8) figure la vitesse de l'électron $v_x = v_0$ qui est encore inconnue. Elle peut être déterminée d'après la déviation de l'électron dans le champ magnétique. Il est commode d'utiliser le champ magnétique pouvant compenser la déviation de l'électron dans le champ électrique, la direction du faisceau électronique demeurant inchangée, alors

$$f_{\text{él}} = f_{\text{magn}}. \tag{1.9}$$

où f_{magn} est la force s'exerçant sur l'électron de la part du champ magnétique.

A l'électron mobile correspond le courant i égal à ev. Par suite, selon les lois de l'électrodynamique, le champ magnétique agira sur l'électron se mouvant perpendiculairement au champ avec la force

$$f_{\text{magn}} = iH = ev_0H, \tag{1.10}$$

où H est l'intensité du champ magnétique.

Compte tenu de (1.1), (1.9) et (1.10), on peut écrire

$$ev_0H = (eV/d) \quad \text{ou} \quad v_0 = V/dH.$$

Il ne reste donc dans l'équation (1.8) qu'une seule inconnue e/m_e qu'il est possible de déterminer.

II. Paramètres du mouvement ondulatoire. Interférence et diffraction des ondes. Le phénomène ondulatoire se définit par les paramètres suivants: la *longueur d'onde* λ, son *amplitude* a (fig. 158) et la *vitesse de propagation* u. L'onde unidimensionnelle se décrit par l'équation $y = a \sin (2\pi/\lambda)\, x$. La valeur y qui détermine l'écart de la grandeur oscillante de zéro est appelée *élongation*, $2\pi x/\lambda$ étant la *phase* de l'oscillation.

Puisqu'en unité de temps l'onde parcourt la distance égale à u, le nombre d'ondes se rangeant sur le tronçon u est égal à u/λ. Cette dernière grandeur est le nombre d'oscillations par unité de temps, on l'appelle *fréquence* et on la note par la lettre ν; donc, $\nu = u/\lambda$. Comme les fréquences des oscillations électromagnétiques du rayonnement visible et ultraviolet sont très grandes, il est commode dans bien des cas de se servir du *nombre d'onde* $\bar{\nu}$; $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Comme on le voit, ν diffère de $\bar{\nu}$ d'un facteur constant u. Le nombre d'onde marque le chiffre d'ondes qu'on peut ranger dans 1 cm.

La figure 159 indique les longueurs d'onde correspondant à différentes espèces du rayonnement électromagnétique. On y a également présenté les énergies de quanta (établies pour une mole) associées aux diverses longueurs d'onde.

Le phénomène d'*interférence* consiste dans l'intensification ou l'affaiblissement d'un mouvement ondulatoire par un autre. L'amplification s'observe quand

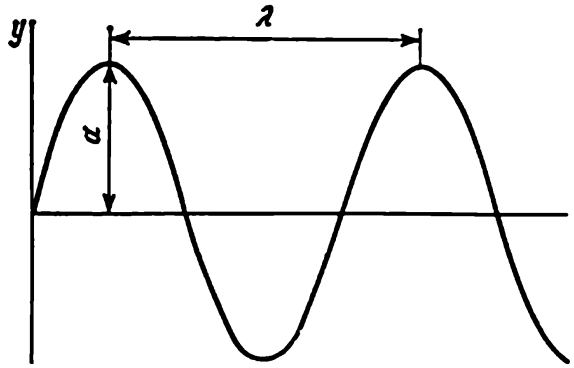


Fig. 158. Paramètres de l'onde

les ondes sont *en phase*, c'est-à-dire quand les crêtes et les creux des deux ondes coïncident. Par contre, quand la crête d'une des ondes se superpose au creux de l'autre (les ondes sont *en opposition de phase*), il y a extinction des ondes.

On appelle *diffraction* le phénomène observé au cours du contournement d'un obstacle par les ondes. Ce phénomène est dû à la division de l'onde en groupes

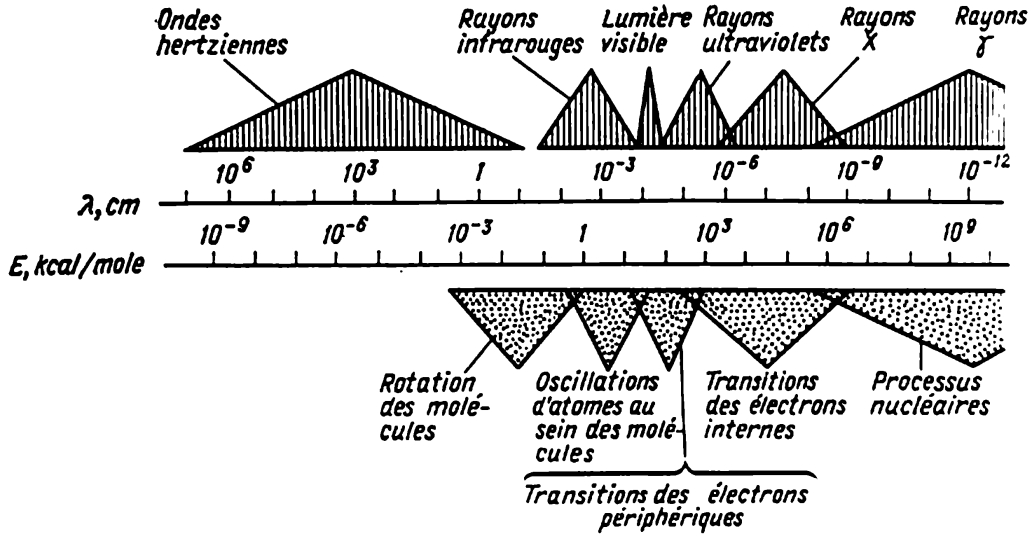


Fig. 159. Longueurs d'onde et énergies de différents rayonnements électromagnétiques

d'ondes interférentes. L'obstacle peut se présenter sous forme de *réseau de diffraction* (fig. 160) muni d'un grand nombre de fentes se disposant à une distance égale et commensurable avec la longueur d'onde.

Comme l'onde ne peut traverser en bloc le réseau, chaque fente devient une source indépendante d'ondes qui se propagent dans toutes directions en interférant. En vertu de simples considérations géométriques il ressort de la figure 161 que les ondes se propagent à la même phase dans les directions définies par la relation $\sin \theta = n\lambda/d$ où $n = 1, 2, 3, \ldots$; θ l'angle formé entre une direction

donnée et la ligne perpendiculaire au réseau ; λ la longueur d'onde ; d la distance entre les fentes du réseau. Dans ces directions il se produit un renforcement des ondes. Au contraire, dans les directions définies par des relations analogues mais comportant des valeurs demi-entières de n ($n = 1/2, 3/3, 5/2, \ldots$), les ondes sont en opposition de phase, ce qui engendre leur mutuelle annulation.

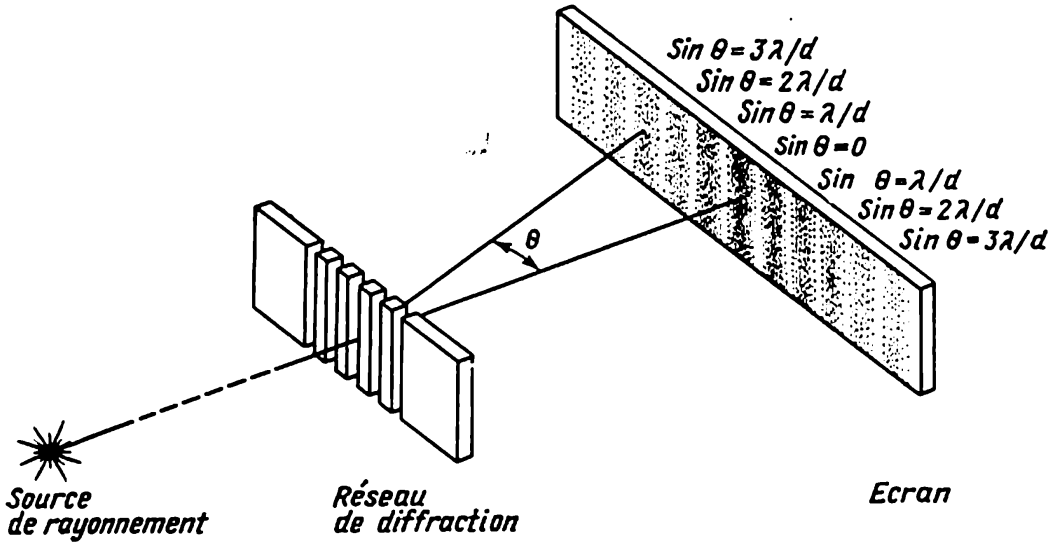


Fig. 160. Représentation schématique de l'apparition de la figure de diffraction à la traversée d'un réseau de diffraction par le rayonnement

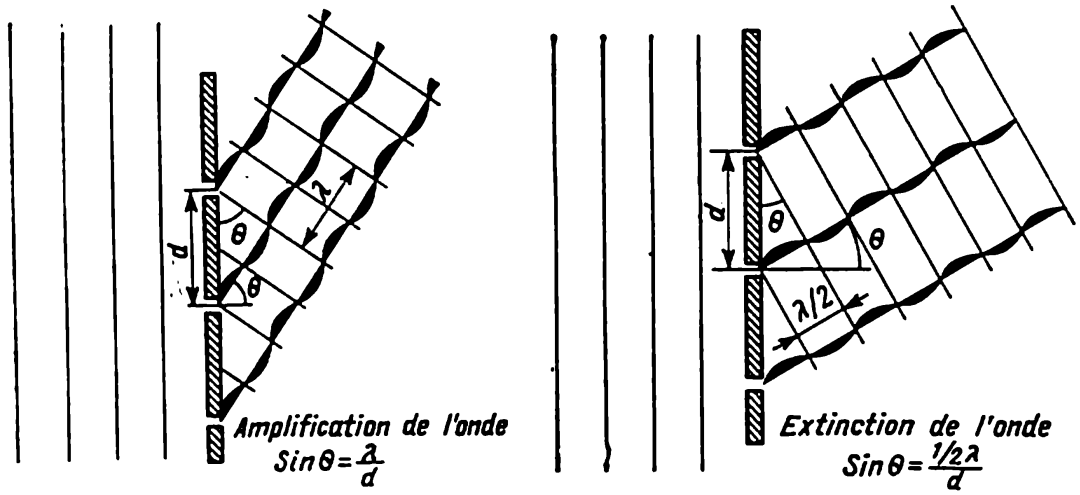


Fig. 161. Interférence d'ondes à la traversée d'un réseau de diffraction

Sur l'écran placé devant le réseau de diffraction on observe une *figure de diffraction*, c'est-à-dire la variation périodique de l'éclairement le long de l'écran (ce qui est montré schématiquement à la figure 160). D'après la figure de diffraction (en mesurant les angles θ et en connaissant la distance entre les fentes du réseau) il est facile d'obtenir la longueur d'onde λ.

Les figures de diffraction peuvent s'observer non seulement avec la traversée du réseau par l'onde, mais également avec la réflexion sur ce dernier.

Pour la lumière visible ($\lambda = 4000$ à 7000 Å) le réseau de diffraction se construit en traçant sur une plaque en verre au moyen d'une pointe en diamant un

grand nombre de sillons parallèles, très rapprochés l'un de l'autre ; à 1 mm de cette plaque on fait correspondre 1000 stries et plus. Pour les rayons X on utilise tout naturellement les cristaux comme réseaux de diffraction. Les particules dans les cristaux se disposent dans un ordre rigoureux et les distances entre les couches atomiques sont du même ordre de grandeur que les longueurs des rayons X.

III. Construction de l'équation de Schrödinger. L'équation d'une onde unidimensionnelle prend la forme (v. *Annexe II*)

$$\psi = a \sin (2\pi/\lambda)\, x. \tag{3.1}$$

L'élongation est ici désignée par la lettre ψ. En dérivant deux fois (3.1) par rapport à x, on a

$$d^2\psi/dx^2 = -(a\, 4\pi^2/\lambda^2) \sin (2\pi/\lambda)\, x$$

soit

$$(d^2\psi/dx^2) + (4\pi^2/\lambda^2)\, \psi = 0. \tag{3.2}$$

En passant à l'équation d'une onde tridimensionnelle, on adjoint à (3.2) les dérivées de ψ sur les coordonnées y et z :

$$(\partial^2\psi/\partial x^2) + (\partial^2\psi/\partial y^2) + (\partial^2\psi/\partial z^2) + (4\pi^2/\lambda^2)\, \psi = 0. \tag{3.3}$$

En exprimant λ^2 en conformité avec l'équation de de Broglie $\lambda^2 = h^2/p^2$ où p est l'impulsion de la particule, et en tenant compte de la relation

$$p^2 = T \cdot 2m = (E - U)\, 2m,$$

où m, T, U et E sont respectivement la masse et les énergies cinétique, potentielle et totale, on obtient à partir de (3.3) l'équation de Schrödinger

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\, \psi = 0 \tag{3.4}$$

ou

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi. \tag{3.5}$$

IV. Polarisation de la lumière. La lumière est composée d'oscillations électromagnétiques transversales. Cela signifie que les champs électrique et magnétique effectuent des oscillations perpendiculaires à la direction de la propagation de l'onde. Ces oscillations peuvent concerner différents plans passant par la ligne du rayon lumineux (fig. 162).

La lumière émanant de diverses sources (soleil, bougie, ampoule électrique, etc.) n'est pas polarisée, c'est-à-dire que les oscillations s'effectuent dans tous les plans possibles.

La lumière est dite *polarisée* si les oscillations du champ impliquent un seul plan. Le plan d'oscillation du champ magnétique est appelé *plan de polarisation*.

La lumière polarisée peut être obtenue de diverses manières. Une méthode largement utilisée est celle qui s'appuie sur les propriétés optiques des cristaux.

En traversant un cristal suivant une direction qui ne coïncide pas avec l'axe optique de ce dernier, le rayon lumineux se divise en deux rayons polarisés formant entre eux un angle déterminé (fig. 163) *. C'est dû au fait que pour des oscillations se produisant dans des plans différents les indices de réfraction dans le cristal ne sont pas les mêmes. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les cristaux du calcite $CaCO_3$ pour lequel l'angle entre les rayons vaut 6°30'. Le gros cristal transparent de ce minéral, appelé spath d'Islande, est utilisé pour l'obtention d'une lumière polarisée.

* Ce phénomène ne s'observe pas pour les cristaux appartenant au système cristallin cubique.

Pour obtenir une lumière polarisée, il faut séparer un des rayons traversant le cristal de l'autre. A cette fin on utilise souvent un instrument optique appelé *prisme de Nicol*.

Le prisme de Nicol (fig. 164) comprend comme élément essentiel le cristal du spath d'Islande scié en deux suivant la diagonale puis collé par une substance

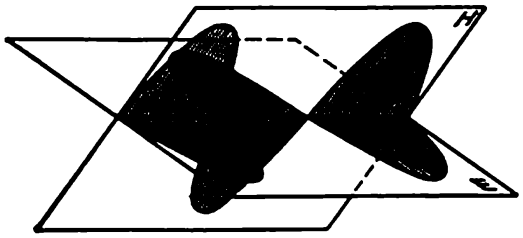


Fig. 162. Oscillations de champs électrique et magnétique dans une onde électromagnétique

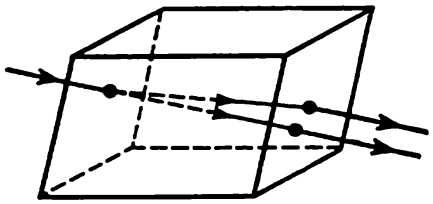


Fig. 163. Traversée d'un cristal du spath d'Islande par la lumière

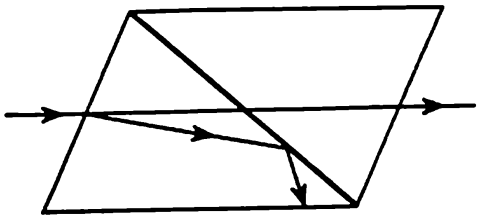


Fig. 164. Prisme de Nicol

dont l'indice de réfraction est supérieur à celui du spath d'Islande. Dans un tel prisme l'un des rayons subit une réflexion interne totale et se perd sur la face latérale colorée en noir, couleur absorbant la lumière. Le second rayon atteignant la ligne de séparation sous un autre angle émerge du prisme. On obtient donc, après la traversée du prisme de Nicol par la lumière, un rayon polarisé. Si sur le chemin de ce rayon on place un second prisme de Nicol ayant pivoté de 90° autour de l'axe, la lumière polarisée ne le traversera pas. On peut donc, au moyen du deuxième prisme de Nicol, l'*analyseur*, déterminer la direction du plan de polarisation de la lumière. Dans l'étude des substances optiquement actives le corps étudié est placé entre deux prismes de Nicol et l'on détermine l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière.

V. Déduction de la relation décrivant la diffraction des électrons sur les molécules. Pour obtenir la relation exprimant l'intensité du flux d'électrons diffusés sous un certain angle 0 par rapport à la direction primitive du faisceau d'électrons, étudions la diffraction des électrons sur une molécule diatomique constituée d'atomes A et B. La distance entre les noyaux atomiques est posée égale à r.

Puisque dans le phénomène de diffraction des électrons se manifestent leurs propriétés ondulatoires, on peut, dans le cas considéré, assimiler le flux d'électrons à un rayon de longueur d'onde λ. En 1930, Mark et Wierl, qui ont les premiers utilisé la diffraction des électrons à des fins de l'étude de la structure moléculaire, avaient eu recours, sans y apporter de retouches quelconques, à la théorie de la diffusion des rayons X mise au point par Debye.

Soit une onde plane frappant la molécule AB (fig. 165). Avec la rencontre de l'onde et des atomes cette dernière est diffusée dans toutes les directions, et

les ondes diffusées à partir des atomes interfèrent. Examinons l'interférence des ondes diffusées dans la direction formant un angle θ quelconque avec la direction primitive du rayon OA.

Comme dans le cas d'un réseau de diffraction (v. *Annexe II*), l'amplification et l'extinction des ondes sont fonction de la différence de phase ρ qui est associée à la différence de marche des rayons δ par la relation $\rho = 2\pi\delta/\lambda$. Comme il ressort de la figure 165, $\delta = AM - AN$ où AM et AN sont les projections du segment AB, égal à r, sur les directions des rayons incident et diffusé.

Si l'on porte sur les directions mentionnées les segments AE et AS égaux en valeur à r et qu'on mène par les points S et E une droite, cette dernière fera un angle φ avec le prolongement de AB. A l'aide de cette construction supplémentaire on peut exprimer δ au moyen de r et des angles θ et φ. De fait, la différence des projections de AB sur les directions OA et AP peut être remplacée

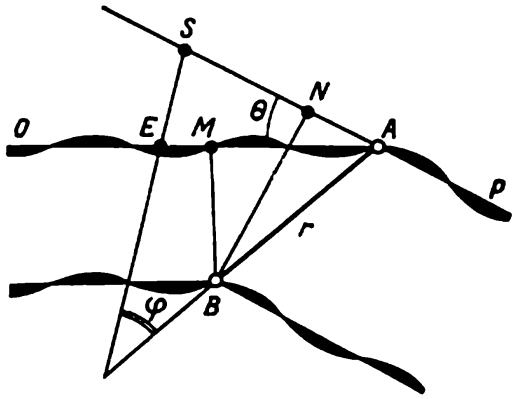


Fig. 165. Diffusion d'ondes par une molécule

par la différence des projections de segments égaux à AB, portés par ces directions, sur la direction AB. La quantité δ est alors égale à la différence des projections AE et AS sur AB. Mais la différence des projections de deux côtés d'un triangle sur une direction arbitraire est égale à la projection du troisième côté sur la même direction, δ sera donc égale à la projection de ES sur AB, c'est-à-dire à $ES \cos \varphi$. ES est évidemment égal à $2r \sin (\theta/2)$, d'où $\delta = 2r \sin (\theta/2) \cos \varphi$.

Ainsi donc, la différence de phase d'ondes se propageant dans la direction AP s'exprimera par la relation

$$\rho = (4\pi r/\lambda) \sin (\theta/2) \cos \varphi$$

ou

$$\rho = sr \cos \varphi \tag{5.2}$$

où

$$s = (4\pi/\lambda) \sin (\theta/2). \tag{5.3}$$

Les amplitudes ψ_A et ψ_B d'ondes diffusées par les atomes A et B sont fonction de l'intensité d'interaction entre l'onde incidente et les atomes. Dans le cas considéré, quand on envisage la diffraction des électrons rapides, on peut admettre que les amplitudes sont proportionnelles aux charges nucléaires Z. L'intensité du flux d'électrons est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde résultante (on envisage les ondes de de Broglie, la densité électronique étant définie par la grandeur ψ^2).

Au cours de l'interférence d'ondes il se produit une addition vectorielle de leurs amplitudes (fig. 166). L'angle ρ entre les directions des vecteurs est égal à la différence de phase.

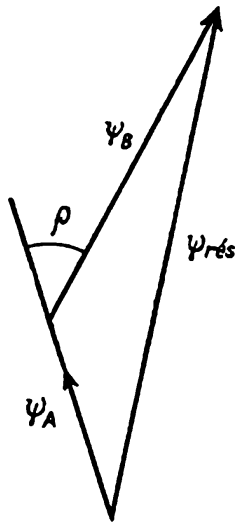


Fig. 166. Addition vectorielle des amplitudes

Comme il s'ensuit de la figure 166, le carré de l'amplitude de l'onde résultante engendrée par l'interférence s'exprimera par la relation

$$\psi_{rés}^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B \cos\rho. \qquad (5.4)$$

Compte tenu de ce que l'intensité du flux d'électrons I est proportionnelle à ψ^2 et que $\psi_A \sim Z_A$ et $\psi_B \sim Z_B$ ($\sim$étant le signe de proportionnalité), on peut écrire:

$$I \sim Z_A^2 + Z_B^2 + 2Z_AZ_B \cos\rho. \qquad (5.5)$$

Pour réduire l'encombrement des calculs subséquents, on n'envisagera que la partie de l'intensité totale du flux d'électrons qui est régie par ρ. On peut alors écrire $I \sim Z_AZ_B \cos\rho$.

Il faut toutefois tenir compte de ce que la différence de phase ρ calculée dépend de l'orientation des molécules par rapport au flux d'électrons. La disposition des molécules dans le gaz peut être quelconque, aussi pour obtenir l'intensité réelle du flux d'électrons est-il nécessaire de calculer la valeur moyenne de $\cos\rho$ pour toutes les positions possibles des molécules.

La position de la molécule relativement à l'onde incidente peut être donnée par l'angle φ si l'angle θ reste fixe. Aussi faut-il calculer la valeur moyenne de $\cos\rho$ pour toutes les valeurs possibles de φ de 0 à π. Elle est définie par la relation

$$\overline{\cos\rho} = \left(\int \cos\rho\, d\rho\right) \Big/ \left(\int d\rho\right), \qquad (5.6)$$

en intégrant dans les limites correspondant à la variation de φ de 0 à π, il vient

$$\overline{\cos\rho} = \frac{\sin sr}{sr}, \qquad (5.7)$$

l'expression de l'intensité des électrons diffusés prenant alors la forme

$$I \sim Z_AZ_B \frac{\sin sr}{sr}. \qquad (5.8)$$

Pour une molécule polyatomique, composée d'atomes de deux espèces l et m, l'opération décrite doit être menée pour chaque paire d'atomes et les résultats obtenus doivent être additionnés. Cela peut s'exprimer par la transcription suivante:

$$I \sim \sum_{1}^{n}{}_l \sum_{1}^{n}{}_m Z_lZ_m \frac{\sin sr}{sr}. \qquad (5.9)$$

La sommation est ici étendue à toutes les distances interatomiques, y compris $r = 0$, quand le voisin immédiat de l'atome concerné est l'atome lui-même; dans ce dernier cas $(\sin sr/sr) = 1$. On obtient ainsi les termes Z_l^2 et Z_m^2 laissés temporairement de côté lors de l'obtention de l'expression (5.8).

La théorie exposée n'envisage que la *diffusion cohérente* (*élastique*) des électrons par les molécules, qui n'implique pas l'excitation de ces dernières. Or, un bombardement des molécules par des électrons rapides entraîne également la *diffusion incohérente* (*inélastique*) des électrons au cours de laquelle ces derniers cèdent une partie de leur énergie aux molécules en les mettant en état excité. Cela entraîne une variation de la longueur d'onde de de Broglie λ des électrons

frappant les molécules. La diffusion incohérente engendre un fond continu sans maximums qui s'affaiblit rapidement avec l'accroissement du paramètre s. La courbe réelle de variation de l'intensité des électrons diffusés s'obtient par la sommation des diffusions cohérente et incohérente. La figure 167 représente une telle sommation pour la diffusion des électrons par les molécules Br_2.

Fig. 167. Distribution de l'intensité du flux d'électrons diffusés par les molécules Br_2:
1 — diffusion cohérente; 2 — diffusion incohérente; 3 — courbe résultante (elle est quelque peu déplacée vers le bas pour souligner la similitude avec la courbe 2)

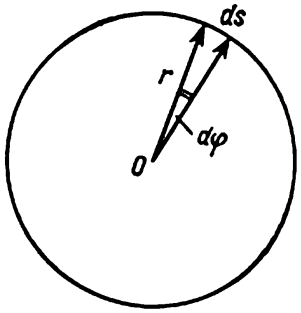


Fig. 168. Illustration de l'équation (6.2)

Lors d'un déchiffrement visuel des figures de diffraction la diffusion incohérente peut être négligée, car l'œil humain est suffisamment sensible aux irrégularités de la chute graduelle de l'intensité de noircissement de la plaque photographique et remarque aisément les maximums et les minimums sur la courbe de diffusion cohérente.

VI. Moment d'inertie Soit un point matériel qui tourne autour d'un axe arbitraire (fig. 168). La vitesse de mouvement du corps est la dérivée de la trajectoire par rapport au temps:

$$v = ds/dt. \tag{6.1}$$

ans le cas d'un mouvement de rotation l'élément de trajectoire ds peut être exprimé au moyen du produit du rayon r du cercle sur lequel se meut le point matériel, par la valeur de l'angle $d\varphi$ associé au déplacement ds:

$$ds = rd\,\varphi, \tag{6.2}$$

alors au lieu de. 6.1) on peut écrire

$$v = r\,(d\varphi/dt). \tag{6.3}$$

La quantité $d\varphi/dt$, notée par la lettre ω, est appelée *vitesse angulaire*. Donc,

$$v = r\omega. \tag{6.4}$$

L'énergie cinétique du corps est définie par l'expression $E_c = (mv^2/2)$. Compte tenu de (6.4), on obtient

$$E_c = (mr^2\omega^2/2) = (I\omega^2/2). \tag{6.5}$$

La quantité $I = mr^2$ est appelée *moment d'inertie*. L'équation (6.5) se rapporte à un point matériel. Le moment d'inertie d'un corps est la somme des moments

d'inertie des points matériels constituant ce corps:

$$I = \sum m_i r_i^2. \tag{6.6}$$

Cherchons la relation liant l'énergie du mouvement de rotation $E_{rot} = (mv^2/2)$, le moment d'impulsion (moment cinétique) $M = mvr$ et le moment d'inertie $I = mr^2$. Vu que $M^2 = m^2v^2r^2$, il devient évident que $E_{rot} = M^2/2mr^2$. Donc,

$$E_{rot} = M^2/2I. \tag{6.7}$$

Cherchons l'expression du moment d'inertie d'une molécule diatomique groupant les atomes A et B dont les noyaux sont éloignés l'un de l'autre de r (fig. 169).

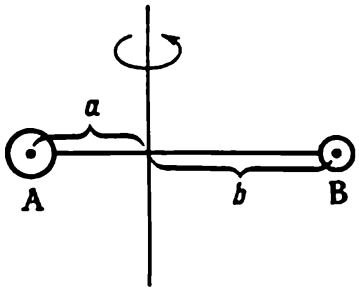


Fig. 169. Rotation d'une molécule diatomique

La rotation libre de la molécule se fait autour de l'axe passant par le centre des masses perpendiculairement à la ligne joignant les noyaux atomiques. Soit a et b les distances séparant les noyaux de l'axe de rotation. Au cours de la rotation doit être satisfaite la relation suivante

$$m_A a = m_B b, \tag{6.8}$$

où m_A et m_B sont les masses des atomes A et B ; d'autre part,

$$a + b = r. \tag{6.9}$$

En résolvant le système d'équations (6.8) et (6.9), on obtient les expressions de a et b:

$$a = rm_B/(m_A + m_B) \quad \text{et} \quad b = rm_A/(m_A + m_A). \tag{6.10}$$

En vertu de (6.6) le moment d'inertie de la molécule AB sera égal à $I = m_A a^2 + m_B b^2$. En y portant les expressions de a et b, il vient

$$I = [m_A m_B/(m_A + m_B)]\, r^2. \tag{6.11}$$

La quantité m^*_{AB} obtenue avec la relation

$$m^*_{AB} = m_A m_B/(m_A + m_B), \tag{6.12}$$

s'appelle *masse réduite*. Donc,

$$I = m^*_{AB} r^2. \tag{6.13}$$

VII. Expressions des fonctions d'onde des orbitales hybrides.
Hybridation *sp*

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x}); \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x}).$$

Hybridation sp^2

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_s+\sqrt{2}\,\psi_{p_x});\quad \psi_2=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\psi_s-\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_{p_x}+\frac{\sqrt{6}}{2}\psi_{p_y}\right);$$

$$\psi_3=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\psi_s-\frac{\sqrt{2}}{2}\psi_{p_x}-\frac{\sqrt{6}}{2}\psi_{p_y}\right).$$

Hybridation sp^3

$$\psi_1=\frac{1}{2}(\psi_s+\psi_{p_x}+\psi_{p_y}+\psi_{p_z});\quad \psi_2=\frac{1}{2}(\psi_s+\psi_{p_x}-\psi_{p_y}-\psi_{p_z});$$

$$\psi_3=\frac{1}{2}(\psi_s-\psi_{p_x}+\psi_{p_y}-\psi_{p_z});\quad \psi_4=\frac{1}{2}(\psi_s-\psi_{p_x}-\psi_{p_y}+\psi_{p_z}).$$

VIII. Spin de l'électron et propriétés magnétiques de la matière. Si un aimant dont les extrémités portent des « charges magnétiques » q est plongé dans un

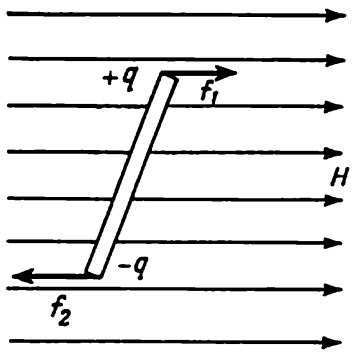


Fig. 170. Interaction entre l'aimant et le champ

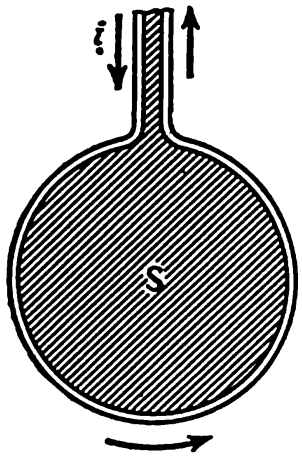


Fig. 171. Circuit parcouru par le courant

champ magnétique, il sera soumis à un couple de forces tendant à placer l'aimant suivant les lignes de forces du champ magnétique (fig. 170). Le moment de forces engendrant la rotation de l'aimant est égal à

$$M = qlH \sin \varphi, \tag{8.1}$$

où l est la longueur de l'aimant;

H l'intensité du champ magnétique;

φ l'angle formé par l'aimant et les lignes de forces du champ.

Le produit $ql = \mu_{magn}$ est appelé *moment magnétique*.

Comme il découle du cours élémentaire de physique, le circuit parcouru par le courant est également soumis dans un champ magnétique à un couple de forces tendant à le placer perpendiculairement au champ. Aussi le circuit parcouru par le courant possède-t-il un moment magnétique. On peut montrer que dans le cas

étudié

$$\mu_{magn} = iS, \tag{8.2}$$

où i est l'intensité du courant;

S l'aire du circuit (fig. 171).

Le moment magnétique, étant un vecteur, est dirigé perpendiculairement au plan du circuit.

Le mouvement d'une particule chargée suivant une trajectoire fermée peut être assimilé à la circulation du courant dans le circuit. Il engendre également un moment magnétique. Si l'on considère le mouvement de l'électron sur son orbite comme cela est admis dans la théorie de Bohr, on peut alors, à l'aide de l'équation (8.2), calculer le *moment magnétique orbital* de l'électron. Pour la première orbite de Bohr la valeur du moment magnétique de l'électron devient égale à

$$\mu^0_{magn} = \frac{1}{2}(e\hbar/m_e c), \tag{8.3}$$

où e est la charge de l'électron;

$\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π;

m_e la masse de l'électron;

c la vitesse de la lumière.

La grandeur μ^0_{magn} définit la valeur de la projection du moment magnétique orbital de l'électron; elle est égale à $0{,}927 \cdot 10^{-20}$ erg/G et appelée *magnéton de Bohr*.

La projection du moment magnétique orbital de l'électron sur la direction du champ magnétique est égale au produit du magnéton de Bohr par le nombre quantique magnétique m_l.

L'électron possède un *moment magnétique intrinsèque* défini par son spin. La valeur de la projection du moment magnétique intrinsèque de l'électron vaut un magnéton de Bohr. Suivant la disposition spatiale du spin elle peut être positive ou négative, toutefois cette projection ne peut être égale à zéro.

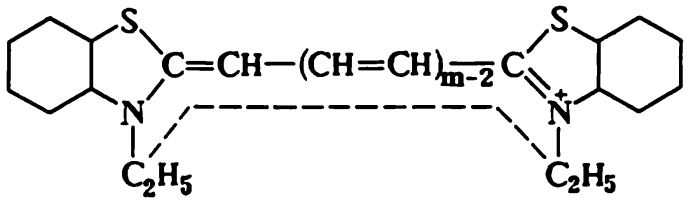
Les moments magnétiques des électrons dans les molécules s'additionnent comme des vecteurs. Quand tous les électrons dans la molécule sont appariés, son *moment magnétique résultant est nul*.

La présence ou l'absence dans les molécules du moment magnétique résultant peut être décelée par interaction de la substance avec un champ magnétique non homogène. Si les molécules de la substance possèdent un moment magnétique, la substance est alors *paramagnétique* et elle est aspirée par le champ magnétique; en l'absence dans les molécules de moment magnétique la substance est dite *diamagnétique* et elle est expulsée du champ magnétique. D'après l'intensité de l'interaction de la substance avec le champ magnétique on peut déterminer le moment magnétique résultant des molécules.

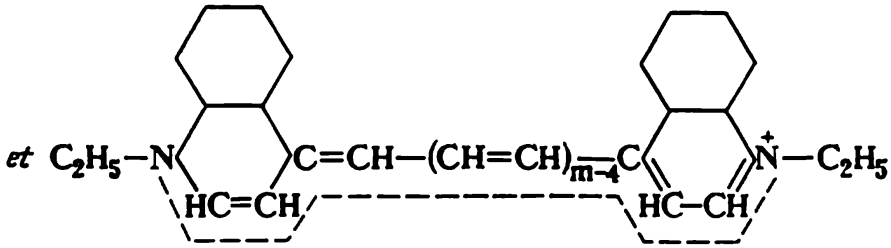
L'oxygène est une substance paramagnétique. En approchant le pôle d'un aimant d'un jet d'oxygène liquide, il est facile d'observer que l'oxygène est attiré vers l'aimant. Des mesures ont permis d'établir que la molécule O_2 possède deux électrons non appariés.

IX. Calcul des spectres d'absorption des colorants polyméthényliques. Comme il a été déjà indiqué, dans la chaîne d'atomes carbonés comportant des liaisons doubles conjuguées [notées par $-(CH{=}CH)_m$], les électrons π ne sont pas localisés; ils peuvent se déplacer dans toute la chaîne. Les conditions de mouvement de l'électron au sein de cette chaîne polyméthénylique (le radical $=CH-$ est appelé *méthényle*) se rapprochent assez intimement du modèle de la particule dans une boîte unidimensionnelle. A l'aide de ce modèle on est en mesure de calculer avec une précision suffisante les spectres d'absorption d'une série de

composés dont les formules générales sont:



(A)



(B)

La voie que les électrons peuvent suivre est indiquée en pointillé.

L'énergie de l'électron dans une boîte unidimensionnelle est exprimée par la relation $E = (n^2h^2)/(8m_e a^2)$. Dans les composés mentionnés le nombre d'électrons π mobiles vaut $2m$, ces électrons occupant les m premiers niveaux d'énergie dans la boîte (n étant égal à 1, 2, ... m). Sur chaque niveau énergétique se disposeront deux électrons à spins opposés.

Puisque tous les niveaux énergétiques pour lesquels $n \leqslant m$ sont occupés, en fournissant de l'énergie à la molécule, on déclenchera un transfert de l'électron situé sur le niveau où $n = m$ au niveau suivant pour lequel $n = m + 1$. La molécule absorbera les quanta associés à l'énergie de transfert $E = E_{m+1} - E_m$. La longueur d'onde λ du rayonnement, répondant à cette énergie, peut être calculée en recourant aux relations $E = h\nu$ et $\nu = (c/\lambda)$. Les dimensions de la boîte unidimensionnelle a sont égales à la longueur de la chaîne d'atomes que peut parcourir l'électron. Si l'on pose que la distance entre les atomes de carbone dans la chaîne polyméthénylique vaut 1,40 Å et que les extrémités de la boîte unidimensionnelle dépassent les atomes d'azote d'une longueur de liaison, le calcul aboutira aux résultats présentés au *Tableau 28*. Comme on le voit, les valeurs calculées de λ se rapprochent des maximums d'absorption observés pour les composés des types mentionnés.

Tableau 28

Longueurs d'onde du rayonnement absorbé par les composés (A) et (B)

m	Longueur d'onde du maximum d'absorption, données expérimentales, Å		Longueur d'onde calculée sur la base du modèle de la boîte unidimensionnelle
	composés (A)	composés (B)	
2	4250	—	3280
3	5600	—	4540
4	6500	5900	5800
5	7600	7100	7060
6	8700	8200	8330
7	9900	9300	9600

X. Résolution de systèmes homogènes d'équations linéaires. Les systèmes d'équations de la forme

$$\left.\begin{array}{l} a_{11}x_1+a_{12}x_2+\ \dots\ +a_{1n}x_n=0, \\ a_{21}x_1+a_{22}x_2+\ \dots\ +a_{2n}x_n=0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ a_{n1}x_1+a_{n2}x_2+\ \dots\ +a_{nn}x_n=0, \end{array}\right\}$$

où $x_1, x_2, \dots, x_n$ sont des inconnues et $a_{11}, a_{12}, \dots$ des coefficients (le premier indice correspond au numéro de l'équation et le second, au numéro du terme), sont dits *homogènes*.

Ces systèmes peuvent présenter deux types de solution. Il est clair que toutes les équations seront satisfaites si toutes les inconnues sont nulles: $x_1 = 0$, $x_2 = 0, \dots, x_n = 0$. Cette solution est dite *nulle* ou *triviale*. Elle existe toujours. Si le système n'a pas d'autre solution, on dit que les équations sont *incompatibles*.

Il existe également des systèmes pour lesquels, outre la solution triviale, il y a une autre solution. La condition de son existence est la valeur nulle du *déterminant* composé de coefficients associés aux inconnues du système. Cette condition se traduit ainsi

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}=0.$$

Définissons la notion de déterminant. Soit un tableau composé de quantités arbitraires, par exemple

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & n \end{pmatrix}.$$

Le tableau formé de nombres arbitraires rangés en lignes et en colonnes porte le nom de *matrice*. Les nombres composant la matrice sont appelés *éléments*. Si le nombre de lignes est égal à celui de colonnes, la matrice est dite *carrée*.

Le déterminant est une quantité calculée à partir des valeurs des éléments de la matrice carrée suivant un mode déterminé. Le déterminant est présenté en encadrant l'ensemble de ses éléments par deux traits verticaux.

Si la matrice comporte quatre éléments, le déterminant est alors obtenu en prenant la différence des produits de ses éléments disposés suivant la diagonale, par exemple

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}=ad-bc.$$

Avant de passer au calcul de déterminants plus compliqués, introduisons la notion de mineur. On appelle *mineur* le déterminant obtenu en supprimant la ligne et la colonne contenant un élément choisi quelconque.

On peut maintenant énoncer la règle du calcul de tout déterminant. Pour obtenir la valeur du déterminant, il faut multiplier chaque élément de la première ligne par le mineur associé, puis faire la somme algébrique des produits obtenus en affectant du signe + l'élément impair (le premier, le troisième etc.) et du signe — l'élément pair. Les valeurs du mineur peuvent, si c'est nécessaire, être calculées en appliquant la même règle. Donc, tout déterminant s'exprime, en fin de compte, par la somme algébrique des produits de ses éléments. En guise d'exemple on peut effectuer le calcul du déterminant utilisé dans l'étude

de la molécule de butadiène à l'aide de la méthode de Hückel :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} =$$

$$= x^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + 1 \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} =$$

$$= x^2 (x^2 - 1) - xx - x^2 + 1 = x^4 - x^2 - x^2 - x^2 + 1 = x^4 - 3x^2 + 1.$$

XI. Valeurs des unités de mesure et des constantes physiques utilisées (dans le SI)

1 Å = 10^{-10} m
1 g = 10^{-3} kg
1 kcal = $4{,}184 \cdot 10^3$ J
1 eV = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J
1 erg = 10^{-7} J
Charge de l'électron $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C
Vitesse de la lumière $c = 2{,}998 \cdot 10^8$ m/s
Constante de Planck $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s
Magnéton de Bohr $\mu^0_{magn} = 9{,}274 \cdot 10^{-24}$ A·m².

OUVRAGES À CONSULTER

Астахов К. В. Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева (Formulation actuelle de la classification périodique de Mendéléïev). М., «Знание», 1969.

Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь (Electronégativité des éléments et liaison chimique). Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.

Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз (Structure des cristaux ioniques et des phases métalliques). Изд-во АН СССР, 1947.

Берсукер И. Б., Аблов А. В. Химическая связь в комплексных соединениях (Liaison chimique dans les composés complexes). Кишинев, « Штиинца », 1962.

Богданов Р. В. От молекулы к кристаллу (De la molécule au cristal). Л., « Химия », 1972.

Бокий Г. В. Кристаллохимия (Cristallochimie). М., « Наука », 1971.

Боринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах (Analyse radiospectrale de la charge des atomes dans les molécules). М., « Наука », 1966.

Веселов М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул (Eléments de théorie quantique des atomes et des molécules). М., Гостехтеоретиздат, 1955.

Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул (Structure et propriétés physiques des molécules). М., Изд-во АН СССР, 1955.

Давтян О. К. Квантовая химия (Chimie quantique). М., « Высшая школа », 1962.

Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей (Structure et cristallisation des liquides). Киев, Изд-во АН УССР, 1956.

Друтман З. С. Строение молекул (Structure des molécules). Изд-во Львовского ун-та, 1962.

Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств (Méthodes de calcul comparatif des propriétés physico-chimiques). М., « Наука », 1965.

Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул (Structure des atomes et des molécules). М., Физматгиз, 1959.

Овчинников К. В., Семенов И. Н., Богданов Р. В. От атома к молекуле (De l'atome à la molécule). Л., « Химия », 1973.

Ормонт Б. Ф. Структура неорганических веществ (Structure des substances inorganiques). М.-Л., Гостехтеоретиздат, 1950.

Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию проводников (Initiation à la chimie physique et à la cristallochimie des semiconducteurs). М., « Высшая школа », 1973.

Семишин В. И. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева (Classification périodique des éléments chimiques de Mendéléïev). М., « Химия », 1969.

Скрышевский А. Ф. Дифракция рентгеновских лучей, электронов и нейтронов в газах и строение молекул (Diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons dans les gaz et structure des molécules). Изд-во Киевского ун-та, 1961.

Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул (Liaison chimique et structure des molécules). М.-Л., Госхимиздат, 1946.

Татевский В. М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика (Théorie classique de la structure des molécules et mécanique quantique). М., « Химия », 1973.

Терентьев А. П., Потапов В. М. Основы стереохимии (Eléments de stéréochimie). М.-Л., « Химия », 1964.

Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы (Structure et limites de la classification périodique). М., Атомиздат, 1969.

Фриш С. Э. Оптические спектры атомов (Spectres optiques des atomes). М.-Л., Изд-во физ.-мат. лит., 1963.

Ходаков Ю. В. Элементы электростатической химии (Eléments de chimie électrostatique). ОНТИ, 1934.

Щукарев С. А. Неорганическая химия (Chimie minérale). Т. 1, 2, М., « Высшая школа », 1970, 1974.

Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (Energie de rupture des liaisons chimiques. Potentiels d'ionisation et affinité électronique). Справочник. М., « Наука », 1974.

Cottrell T. The Strengths of Chemical Bonds. Academic Press, New York, 1954.

Coulson C. A. Valence, Clarendon Press, Oxford, 1961.

Drago R. Physical Methods in Inorganic Chemistry. New York, 1960.

Eucken A. Atom und Molekular physik. Landolt und Börnstein, Berlin, 1950.

Evans R. C. An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge Univ. Press, 1952.

Evans R. C. Chimie et structure cristalline. Dunod, Paris, 1954.

Eyring H., Walter Y., Kimball G. Quantum Chemistry. New York, 1946.

Fermi E. Moleküle und Kristalle. Leipzig, 1938.

Glasstone S. Theoretical Chemistry. Van Nostrand, New York, 1945.

Gray H. Electrons and Chemical Bonding. New York, 1965.

Haberditzl W. Bausteine der Materie und chemische Binding. Berlin, 1972.

Heitler W. Elementary Wave Mechanics. Clarendon Press, Oxford, 1956.

Herzberg G. Spectra of Diatomic Molecules. New York, 1939.

Herzberg G. Atomic Spectra and Atomic Structure. New York, 1944.

Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. Toronto, 1966.

Higasi K., Baba H. a. o. Quantum Organic Chemistry. New York, 1965.

Kauzmann W. Quantum Chemistry. An Introduction. Academ. Press, New York, 1957.

Murrell J., Kettle S. a. o. Valence Theory. London, 1965.

Orchin M., Jaffe H. The Importance of Antibonding Orbitals. New York, 1967.

Pauling L. Chimie générale. Dunod, Paris, 1951; *Pauling L.* General Chemistry. San Francisco, 1970.

Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. New York, 1960.

Pimentel G., McClellan A. The Hydrogen Bond. San Francisco, 1960.

Pimentel G., Spratley R. Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics. San Francisco, 1970.

Pullman B., Pullman A. Les théories électroniques de la chimie organique. Masson, Paris, 1952.

Pullman B., Pullman A. Quantum Biochemistry. New York, 1963.

Rice O. K. Electronic Structure and Chemical Binding. Mac Graw Hill, New York, 1940.

BeatriceGloria_personal library

Roberts J. Notes on Molecular Orbital Calculations. New York, 1961.
Spice J. Chemical Binding and Structure. Oxford, 1964.
Streitwieser A. Molecular Orbital Theory. For Organic Chemists. New York, 1961.
Stuart H. A. Molekülstructur, Springer, Berlin, 1935.
Van Arkel A. E. Molecules and Crystals. London, 1949.
Wert Ch., Thomson R. Physics of Solids. New York, 1964.
Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press,Oxford, 1945.

TABLE DES MATIÈRES

Préface 5

Première partie

STRUCTURE DE L'ATOME

Introduction 7
Chapitre 1. SPECTRES ATOMIQUES 16
Chapitre 2. PROPRIÉTÉS ONDULATOIRES DES PARTICULES MATÉRIELLES 26
Chapitre 3. STRUCTURE DE L'ATOME VUE EN FONCTION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE 38

Deuxième partie

LOI PÉRIODIQUE DE MENDÉLÉÏEV ET STRUCTURE DES ATOMES D'ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Introduction 68
Chapitre 1. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE ET STRUCTURE DES ATOMES D'ÉLÉMENTS 81
Chapitre 2. GÉNÉRALITÉS SUR LES FORMES ET LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS CHIMIQUES 95
Chapitre 3. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS COMPOSÉS 109
Chapitre 4. SIGNIFICATION DE LA LOI PÉRIODIQUE 120

Troisième partie

STRUCTURE DES MOLÉCULES ET LIAISON CHIMIQUE

Introduction 123
Chapitre 1. CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DE LA LIAISON CHIMIQUE 138
Chapitre 2. MÉTHODES PHYSIQUES DE DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA MOLÉCULE 150
Chapitre 3. PRINCIPAUX TYPES DE LIAISONS CHIMIQUES: LIAISONS IONIQUE ET COVALENTE 163
Chapitre 4. INTERPRÉTATION QUANTIQUE DE LA LIAISON COVALENTE 175

Chapitre 5. LIAISON IONIQUE 248
Chapitre 6. LIAISON CHIMIQUE DANS LES COMPOSÉS COMPLEXES 261
Chapitre 7. LIAISON HYDROGÈNE 284

Quatrième partie

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE À L'ÉTAT CONDENSÉ

Introduction 290
Chapitre 1. ÉTAT CRISTALLIN 298
Chapitre 2. ÉTATS LIQUIDE ET AMORPHE 336
Annexes 349
Ouvrages à consulter 364